Untersuchungen

über die

Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren

und

Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Fette.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät Sektion II

der

Königl. bayer. Ludwig Maximilians Universität zu München

vorgelegt am **14. Januar 1910** von

Karl Pfizenmaier

aus Untertürkheim.

München 1910

Druck: Ernst Fröhlich, München, Gabelsbergerstr. 28.

Untersuchungen

über die

Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren

und

Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Fette.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät Sektion II

der

Königl bayer. Ludwig Maximilians Universität zu München

vorgelegt am **14. Januar 1910** von

Karl Pfizenmaier

aus Untertürkheim.

ACAD. LUDWIGSAT BIBL.

München 1910

Druck: Ernst Fröhlich, München Gabelsbergerstr. 28.

Dem Andenken
meiner teuren, unvergeßlichen
Mutter gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. A. Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Einleitung.

Den Fetten kommt eine ganz besondere Bedeutung zu, sowohl als Nährstoffe, wie auch als wichtiges Rohprodukt für die Grossindustrie. Sie sind wie die Kohlenhydrate stickstoffreie Verbindungen, welche einen grossen Teil des tierischen Körpers bilden und daher naturgemäss eine wesentliche Stelle als Nahrungsstoff einnehmen. Obgleich sich über die Menge Fett, die der Mensch zu seiner täglichen Ernährung bedarf, keine Norm aufstellen lässt, so kann man doch erfahrungsgemäss für Fett 50—200 g rechnen. Das Fett kann mit den verschiedensten Nahrungsmitteln aufgenommen werden; die direkte Aufnahme geschieht hauptsächlich in Gestalt von Butter und sog. Speisefetten.

Es ist leicht einzusehen, dass die Fette deshalb in allen möglichen Formen eine grosse Bedeutung im Handel haben. Um eine Vorstellung über die Grösse des Handels mit Speisefetten, Milchbutter und verschiedenen pflanzlichen Oelen möglich zu machen, seien nur einige statistische Zahlen hier angegeben. Es wurden im Jahre 1908 nach Deutschland eingeführt, angegeben in Doppelzentnern à 100 kg: Milchbutter und Butterschmalz 345.137, Schweineschmalz 1,087.020, Oleomargarine 231.994, Rindstalg und Presstalg 163.558, Baumwollsamenöl 440.694, Palmöl 95.429, Rizinusöl 62.500, Kokosnussöl 50.759.

Die Chemie und besonders die Analyse der Fette haben zwar in den letzten Jahrzehnten grosse Fortschritte gemacht und äusserst befruchtend auf die Fettindustrie gewirkt. Dennoch gibt es hier noch manches zu tun. Die zur Zeit angewandten Methoden bedürfen teils einer Nachprüfung, teils der Verbesserung; bei denjenigen, die sich in der Praxis gut bewähren, ist an dem theoretischen Verlauf der dabei stattfindenden Vorgänge noch manches nicht genügend aufgeklärt. Letzterem Bedürfnis zu genügen, ist der Zweck vorliegender Arbeit. Sie enthält folgende Abschnitte:

1. Untersuchungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren und über die darauf begründeten analytischen Methoden;

2. Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Analyse von Kokosfett.

I. Teil.

Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren und die darauf begründeten Untersuchungsverfahren.

Das Produkt der Verbindung von Glycerin und Fettsäuren stellt die Fette dar; als natürliches Fett kommt es im vegetabilischen und animalischen Organismus fertig gebildet vor. Die natürlichen Fette sind Glycerinester der höheren Glieder der verschiedenen Reihen der Fettsäuren mit oder ohne Beimischung der freien Säuren selbst. Meist sind sie neutrale Ester des Glycerins und nach der allgemeinen Formel $C_3 H_5 O_3 . R_3$ aufgebaut, wo R das Fettsäureradikal bedeutet. In manchen Fällen sind die drei Radikale nicht gleich.

Von den Fettsäuren findet man am häufigsten die der Essigsäurereihe ($C_n H_{2n} O_2$) und Akrylsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_2$) als Bestandteil der Fette; bemerkenswert ist, dass die natürlichen Fette fast nur Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Es gibt nur wenige Fette, welche Fettsäuren mit einer ungeraden Anzahl C-Atome enthalten. Am häufigsten finden sich Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, dann kommen der Quantität nach Laurinsäure, Myristinsäure und Linolsäure. Dabei treten sehr oft Glyceride der niederen Fettsäuren auf, die, sobald sie nur in einigermassen wesentlicher Menge vorhanden, ganz charakteristisch für ein Fett sind.

Die meisten Methoden der Fettanalyse gründen sich nun auf das verschiedene Verhalten des bei der Verseifung erhaltenen Fettsäuregemisches, namentlich in Beziehung auf die Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der verschiedenen Säuren.

In der Essigsäurereihe ist die Wasserlöslichkeit bei den ersten Gliedern eine unbegrenzte, denn sie sind in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Von der Capronsäure an nimmt die Löslichkeit in Wasser mit

der Zunahme der Kohlenstoffatome im Molekül ab. Caprylsäure löst sich erst in 400 Teilen kochenden Wassers, beim Erkalten scheidet sie sich fast völlig wieder aus. Noch weniger löslich sind Caprinsäure und Laurinsäure, die höheren Fettsäuren sind praktisch wasserunlöslich.

Befinden sich die höheren Säuren in Berührung mit Wasser, so tritt der Fall von teilweise mischbaren Flüssigkeiten ein.

Von den in Fetten häufiger vorkommenden Fettsäuren können die Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden. Da beim Sieden der wässerigen Lösungen sich diese Säuren leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen, werden sie flüchtige Fettsäuren genannt, zum Unterschied von den nichtflüchtigen. Alle anderen Fettsäuren zersetzen sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck mehr oder weniger. Manche von ihnen sind jedoch bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig und lassen sich auch mittels überhitztem Wasserdampf abdestillieren.

Bei der qualitativen Untersuchung der Fettsäuregemische hat man zum Zwecke der Trennung vielfach die Flüchtigkeit eines Teiles der Fettsäuren zu Hilfe genommen. [1]) Quantitativ hat zuerst Hehner [2]) versucht, die flüchtigen Fettsäuren in dem Butterfett zu bestimmen, indem er die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte Butterseife destillierte und die im Destillat gelösten Fettsäuren mit Natronlauge titrierte. Da er jedoch bei diesen Ermittlungen des gesamten Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren keine konstanten Resultate erhielt, gab er diese Versuche wieder auf. Reichert[3]) wandte sodann speziell bei der Butteruntersuchung eine Methode an, welche eine bestimmte Menge der flüchtigen Fettsäuren zu messen gestattete und erhielt nun auch Zahlen, die sich zu Vergleichszwecken gut gebrauchen liessen. Er schlug vor, die Anzahl der Kubikzentimeter von $\frac{n}{10}$ Alkali festzustellen, die zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren aus 2,5 g eines Oeles oder Fettes erforderlich waren.

Meissl[4]) modifizierte das Verfahren besonders dadurch, dass er von 5 g Fett ausging, um dadurch die Fehler zu verkleinern. Aenderungen dieser, von da ab nach beiden Autoren Reichert-Meissl'sche Methode genannt, wurden in der Folge in grosser Zahl vorgeschlagen; so nimmt z. B. Munier[5]) statt Schwefelsäure bei der Destillation Phosphorsäure zur Zersetzung der Seife. (Vergl. auch Cornwall .[6]) Delaite und Legrand[7]) führen die Verseifung und die Abdunstung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 71, 356; Erlenmeyer und Hell, Ann. Chem. Pharm. 160, 296; Fitz, Ber. 11, 46; Hecht, Ann. Chem. Pharm. 209, 319.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. 16, 149.

[3]) Ztschr. f. analyt. Chem. 18, 68.

[4]) Dingl., polyt. Journ.. 233, 229.

[5]) Ztschr. f. analyt. Chem. 21, 394.

[6]) Chemical News 53, 20.

[7]) Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20, 230.

des Alkohols in einer Porzellanschale aus. Kreiss[1]), Bunte und andere verseifen anstatt mit alkoholischer Kalilauge mit konzentrierter Schwefelsäure, Leffmann und Beam[2]) mit einer konzentrierten Lösung von Natronhydrat in Glycerin. Schweissinger[3]) macht darauf aufmerksam, dass durch die Verwendung von nicht gereinigtem Alkohol infolge der Bildung von Essigsäure beträchtliche Fehler entstehen. Wollny[4]) hat eine Anzahl von Einwänden gegen das Reichert-Meissl'sche Verfahren erhoben; er legte besonderen Wert auf den Ausschluss der Kohlensäure und arbeitete eine spezielle Methode aus, die von den englischen Regierungslaboratorien als die Normalmethode für die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter und Margarine angenommen worden ist. Sendtner[5]) stellte jedoch fest, dass das ursprüngliche Reichert-Meissl'sche Verfahren ebenso genaue Werte lieferte, als das von Wollny und zeigte, dass die Einwände Wollny's unbegründet bezw. zu weitgehend waren.

Wie schon erwähnt, gehen bei der Reichert-Meissl'schen Methode die flüchtigen Fettsäuren nicht vollständig in das Destillat; es sind daher verschiedentlich Versuche angestellt worden, dieses Verfahren so umzugestalten, dass man nicht nur einen aliquoten Teil, sondern wie es schon Hehner wollte, die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren erhält, indem man die Destillation unter Zusatz neuer Wassermengen wiederholt. Von Raumer[6]) hat jedoch gezeigt, dass man auf diese Weise falsche Resultate infolge Zersetzung der nichtflüchtigen Fettsäuren erhält.

Beachtung verdient die Methode von Goldmann,[7]) bei der man mit Wasserdampf destilliert und auf diese Weise eine vollständige Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren erzielt.

Alle die bis jetzt angeführten Methoden gründen sich auf das Abdestillieren der flüchtigen Fettsäuren. Im folgenden seien noch einige Verfahren erwähnt, die entweder direkt[8]) oder indirekt[9]) die Sättigungszahl der löslichen Fettsäuren bestimmen; bei vielen Fetten werden so nahezu die gleichen Zahlen wie bei der Reichert-Meissl'schen Methode erhalten.

---

[1]) Chem. Ztg. **1892**, 1394.
[2]) Analyst **1891**, 153.
[3]) Pharm. Zentralh. 8, 320.
[4]) Milchzeitung **1887**, 609.
[5]) Arch. f. Hygiene 8, 422.
[6]) Arch. f. Hygiene **1888**, 407.
[7]) Chem. Ztg. **1888**, 308.
[8]) Morse und Burton, Journ. Americ. Chem. Soc. **1888**, 322; Planchon, Monit. Scient. **1888**, 1096.
[9]) Bondzynski und Rufi, Ztschr. f. analyt. Chem. **1890**, 1. Hieher gehört auch die Bestimmung der Barytzahl, vgl. G. Fritsch, Dingler's Polyt. Journ. 278, 422, J. König und F. Hart, Ztschr. f. anal. Chem. 30, 292.

Bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahlen werden die flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren völlig unberücksichtigt gelassen; denn entsprechend den Angaben der Vorschrift werden sie abfiltriert und kommen so bei der Titration nicht mehr in Betracht. Es existieren nun verschiedene Methoden, welche die Menge der überdestillierten flüchtigen, unlöslichen Fettsäuren bestimmen; sie sind hauptsächlich für den Nachweis von Kokosfett in Butter ausgearbeitet worden. Reichler[1]) stellte fest, dass auf 100 Moleküle der gesamten flüchtigen Fettsäuren 90 Moleküle, bei Kokosfett dagegen nur 32 Moleküle lösliche Fettsäuren kommen. Jean[2]) und Wanters[3]) teilen Verfahren zur Erkennung von Kokosfett in Butter mit, die auf der Bestimmung des Verhältnisses der in Wasser löslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren beruhen. Von grösster Bedeutung unter allen diesen Arbeiten ist jedoch die von Polenske[4]) 1904 veröffentlichte Methode, die auf demselben Prinzip beruht, wie die vorher erwähnten. Ebenfalls auf der Bestimmung des Verhältnisses der löslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren gründet sich die Methode von Muntz und Coudon[5]). Zur Zerlegung der Seife vor der Destillation wird in diesem Falle Phosphorsäure genommen.[6])

Wie schon erwähnt, hat unter allen diesen Verfahren das von Polenske das grösste Interesse erregt und bald nach seinem Bekanntwerden ist man von vielen Seiten[7]) daran gegangen, den Wert und die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen.

Hierbei zeigte sich, dass gerade in Bezug auf die Untersuchung der Butterfette ihr nicht ein solch ausschlaggebender Wert beigemessen werden konnte, wie man anfangs geneigt war, anzunehmen. Andererseits darf man jedoch nicht ausser Acht lassen, dass die meisten der erwähnten Arbeiten die Polenske'sche Zahl hauptsächlich vom speziellen Standpunkt der Butterchemie aus betrachtet haben, und man muss deshalb ohne Zweifel Arnold[8]) recht geben, wenn er hervorhebt, dass die Polenske'sche Zahl entschieden einen hohen Beurteilungswert als analytischer Faktor bei der Untersuchung der Speisefette hat, und dass

---

[1]) Bull. Soc. Chim. **1901** (3), 142.

[2]) Ann. Chim. annal. appl. **1903**, 441.

[3]) Bull. Assoc. Belge Chim. **1901**, 15, 258.

[4]) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **1904**, I, 545. (Vgl. Harries Analyst **1904**, 307.)

[5]) Les corps gras ind. **1904**, 307.

[6]) Vuaflart Rev. intern. falsific, **1906**, 20 und Robin, Ann. Chim. annal. appl. **1906**, 62.

[7]) A. Hesse, Milchwirtsch. Zentralbl. **1905**, 15; M. Siegfeld, Milchwirtsch. Zentralbl. **1905**, 166; Arnold, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. XIV, 159; M. Leitwig und A. Hepner, Pharm. Zentralh. **1907**, 1067; B. Kuhn, Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. XIV, 742; M. Fritsche, Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. XV, 193.

[8]) Pharm. Zentralh. 49, 241.

sie, wie kaum ein zweites analytisches Datum der Fettchemie auch quantitative Bedeutung besitzt.

Das Bestreben der Praxis, die Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln von den Resultaten möglichst vieler analytischer Verfahren abhängig zu machen, hat nun dahin geführt, die einzelnen Methoden tunlichst zu vereinfachen und, wenn möglich, mehrere quantitative Bestimmungen in einer Operation zu vereinigen. So hat Perkins[1]) die Methoden von Hehner, Reichert und Köttstorfer kombiniert. Morse und Bourton[2]) geben ein vereinfachtes Verfahren an, das Verhältnis der zur Neutralisation der unlöslichen und löslichen Fettsäuren verbrauchten Kalilaugemengen zu bestimmen. Auch die deutsche amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen enthält eine Vereinigung der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl und Verseifungszahl.

Ein kombiniertes Verfahren, das sich bei den Untersuchungen einer grossen Zahl von Fetten sehr bewährt hat, ist das von Arnold.[3]) Mit Hilfe desselben lässt sich in einfacher Weise unbeschadet der genügenden Genauigkeit mit einer Wägung in ca. 2 Stunden bequem die Verseifungszahl, Reichert-Meissl'sche Zahl und Polenske'sche Zahl bestimmen.

In der vorstehenden geschichtlichen Entwicklung ist gezeigt worden, wie man auf verschiedenste Weise versucht hat, mit Hilfe der Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren Konstanten und Methoden zu schaffen, die es dem Analytiker ermöglichen, die quantitative Analyse von Fetten und Fettgemischen durchzuführen. An der Spitze davon steht die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl und in neuerer Zeit erregt, wie schon hervorgehoben, die Bestimmung der Polenske'schen Zahl berechtigtes Interesse.

Die heutige Definition dieser beiden Konstanten ist folgende:[4])

Die Reichert-Meissl'sche Zahl gibt die Anzahl der Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Kalilauge an, welche zur Neutralisierung der leicht flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren von 5 g Fett erforderlich sind.

Die Polenske'sche Zahl entspricht der Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Kalilauge, welche nötig ist, um die flüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren von 5 g Fett zu neutralisieren.

Die Reichert-Meissl'sche Zahl ist ein unentbehrlicher Faktor der Fettanalyse und deshalb ist sie auch von allen näher bekannten

---

[1]) Morre, Journ. Amer. Chem. Soc. **1889**, 144.

[2]) Journ. Amer. Soc. **1888**, 322.

[3]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **1905**, 201; **1907**, 147; Pharm. Zentralhalle **1908**, 237.

[4]) Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachse, 5. Aufl.

Fetten ermittelt worden. Die Polenske'sche Zahl hat noch keine so hohe Bedeutung erlangt, aber dennoch dürfte sie schon bei dem grössten Teil der Speisefette ausgeführt worden sein, und man hat sogar schon eine Einteilung einer Reihe von Fetten nach der Grösse ihrer Reichert-Meissl'schen Zahl und Polenske'schen Zahl vorgenommen.[1]) Der Gang der wesentlichsten Arbeitsweisen für die Bestimmung dieser Konstanten ist folgender: Zuerst werden die Fette verseift, die Seife durch Säure zerlegt und von diesem so erhaltenen Fettsäuregemisch die Flüchtigkeit, bezw. die Wasserlöslichkeit nach genau einzuhaltender Vorschrift bestimmt.

Es lag nun der Gedanke sehr nahe, mit den hauptsächlichsten in Fetten vorkommenden reinen Fettsäuren, bezw. von Gemischen davon die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Zahl nach ein und derselben Methode auszuführen, um so einen tieferen Einblick in die Entstehung dieser Werte zu gewinnen und Vergleiche mit den Zahlen der Fette selbst ziehen zu können. Die Ausführung dieser Bestimmungen ist in vorliegender Arbeit niedergelegt worden. Als Bestimmungsmethode wurde das Verfahren von Arnold[2]) gewählt, das sich bei zahlreichen Fettanalysen auf das Beste bewährt hatte, und nach dem in den letzten Jahren systematische Untersuchungen von Fetten, und zwar hauptsächlich von Speisefetten angestellt worden sind, so dass sich mit den Ergebnissen dieser praktischen Untersuchungen leicht Vergleiche anstellen liessen. Die Arbeitsweise ist folgende:

5 g Fett werden in einem 300 ccm-Schottkolben abgewogen, genau 10 ccm Bremer'sche[3]) Kalilauge zugefügt, und die Mischung, nachdem der Kolben mit einem Steigrohr mit Bunsenventil versehen wurde, genau 5 Minuten auf einem siedenden Wasserbad erwärmt; dann wird geschüttelt, bis die Lösung vollkommen klar ist und die überschüssige Lauge mit alkoholischer n. Schwefelsäure zurücktitriert. Aus der Menge Lauge, die zum Verseifen des Fettes verbraucht wurde, berechnet man die Verseifungs-(Köttstorfer-)Zahl. Indikator ist Phenolphtaleïn. Zu der neutralen Flüssigkeit fügt man 0,5 ccm Bremer'sche Lauge, 20 g Glycerin und ein linsengrosses Stückchen Paraffin,[4]) verjagt den Alkohol durch Kochen

[1]) Arnold, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **1905**, 201.

[2]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. **1907**, 148.

[3]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. XIV, 148.

[4]) Wie durch Versuche festgestellt werden konnte, hat dieser, das Schäumen verhindernde Zusatz von Paraffin keinen Einfluss auf die Höhe der Zahl. Sollen die Titrationen zur Bestimmung von Molekulargewichten benutzt werden, so empfiehlt es sich, das Paraffin wegzulassen, da immer etwas davon in das Destillat übergerissen wird.

Caprylsäure { mit Paraffin / ohne Paraffin } R.-M. Z. 12,3 / 12,2 P. Z. 21,0 / 20,9 für 0,5 g.; R.-M. Z. 12,34 / 12,30 P. Z. 49,35 / 49,1 für 1,0 g angewandte Caprylsäure.

über freier Flamme und Schütteln vollständig und ergänzt den Kolbeninhalt mit ausgekochtem Wasser auf das Gesamtgewicht von 115 g. Zu diesem Zwecke enthalten die Kolben vorteilhaft sowohl die Tara allein, als auch die Tara + 115 g Inhalt eingraviert. Sodann setzt man 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (25 = 1000) und ca. 0,6 g Bimssteinpulver zu und destilliert genau 110 ccm ab, wobei die Flamme nur den unbedeckten Kolbenboden berühren soll. Das Destillat wird in einen 100 ccm fassenden Messkolben filtriert (am besten durch Schleicher- und Schüll'sches Filter Nr. 595). Diese 100 ccm werden in einen Erlenmeyer-Kolben gegossen, der Messkolben mit ca. 10 ccm. ausgekochtem Wasser nachgewaschen und diese Flüssigkeit unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ n Kalilauge titriert. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$ n Kalilauge, umgerechnet auf das 110 ccm betragende Destillat, gibt direkt die Reichert-Meissl'sche Zahl an. Die auf dem Filter gebliebenen unlöslichen Säuren des gesamten Destillates werden 3mal mit je 20 ccm Wasser in der Weise nachgewaschen, dass man das Wasser durch das Kühlrohr in den 110 ccm Messkolben fliessen lässt, in demselben umschwenkt und dann das Filter damit begiesst. Das Waschwasser wird fortgegossen. In derselben Weise operiert man hierauf 3mal mit je 15 ccm neutralisiertem Alkohol, in dem diese Säuren löslich sind, und titriert mit $^1/_{10}$ n Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïnlösung. Die verbrauchte Anzahl ccm $^1/_{10}$ n Kalilauge gibt alsdann die Polenske'sche Zahl an.

Nur kurz sei noch auf die Vorteile dieses Verfahrens hingewiesen. Die einmalige Wägung vereinfacht das Arbeiten und schränkt die Entstehung von Fehlern ein. Das Verjagen des Alkohols über freier Flamme bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge schliesst die Möglichkeit, dass bestimmte Ester eines Fettes unverseift bleiben, aus; die Benutzung eines Blasebalges wird überflüssig und man gelangt schneller zum Ziel. Durch den Zusatz von Paraffin wird die Schaumbildung auf ein Minimum reduziert. Da durch das Erhitzen über freier Flamme Alkohol und Wasser entfernt werden, das Lösen der syrupösen Seife und deren Zersetzung mit demselben Volumen ausgekochtem Wasser und Säure erfolgen, wie bei dem Polenske'schen Verfahren, so ist es ersichtlich, dass bei beiden Methoden das Volumen der zu destillierenden Flüssigkeit das gleiche ist. Die Lösung der Glycerinkaliseife erfolgt leicht mit kaltem Wasser im Gegensatz zur Natronseife.[1]) Es sei noch hervorgehoben, dass dieses Verfahren eine genaue Ermittlung des Neutralisationspunktes ermöglicht, was besonders dann erforderlich ist, wenn es sich um kleine Reichert-Meissl'sche Zahlen handelt oder wenn die Titrationsflüssigkeiten zu Molekulargewichtsbestimmungen der Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack dienen sollen.[2])

---

[1]) Leffmann, Beam Analyst, **1891**, 16, 153; Sigfeld, Chem. Ztg. **1908**, 1128.
[2]) Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. 7, 203.

Die Anwendung des Asbesttellers beim kombinierten Verfahren von Arnold schliesst die Entstehung von Fehlern aus, wie sie bei Drahtnetzen vorkommen und von M. Sigfeld[1]) und B. Kühn[2]) beobachtet worden sind. Auch Arnold[3]) selbst weist auf diese Fehlerquelle hin.

Jedoch auch bei Anwendung eines vorschriftsmässigen Asbesttellers ist auf einen Punkt Rücksicht zu nehmen, was Arnold nicht besonders erwähnt hat, nämlich auf die Grösse der Flamme. Durch folgende Versuche wurden wir auf diesen Fehler aufmerksam. Als ein und derselbe Rindstalg mit 3 verschiedenen Apparaten nebeneinander und gleichzeitig untersucht wurde, zeigten sich in den erhaltenen Resultaten grosse Differenzen. Die Polenske'sche Zahl war zweimal 0,56 und einmal 1,46. Da die Versuche ganz gleichmässig ausgeführt wurden, war die Vermutung naheliegend, dass die Apparate an dem Fehler schuld waren. Nach eingehender Untersuchung derselben stellte sich heraus, dass die Flamme des einen Apparates, der die abnorm hohe Polenske'sche Zahl lieferte, bedeutend grösser und stärker war als die der beiden anderen. Hierdurch wurde der betreffende Asbestteller schwach rotglühend und durch die strahlende Wärme dieser glühenden Teile wurden einzelne Stellen des Kolbens überhitzt. Auf diese Weise verflüchtigten sich grössere Mengen der unlöslichen Säuren und es wurde eine erhöhte Polenske'sche Zahl erhalten.

Dieser Fehler verschwand sofort, als an dem betreffenden Apparat die Flamme so reguliert wurde, dass der Asbestteller nicht mehr zum Glühen kam und die erhaltene Polenske'sche Zahl stimmte jetzt mit denen der beiden anderen Apparate überein, sie betrug 0,55. Es ist also bei der Ausführung dieser Methode jedesmal die Flamme so zu regulieren, dass an keiner Stelle der Asbestteller zum Glühen gelangt, sondern die Flamme nur den Kolben direkt erhitzt.

Obwohl Arnold[4]) schon weitgehende Studien über die Ausführung seiner Methode gemacht hat, und zwar besonders in Bezug auf den Glycerinzusatz und die Ausschaltung der Kohlensäure, so hielten wir es doch für angebracht, durch eine Reihe blinder Versuche die Beeinflussung der Zahlen festzustellen, die an sich schon durch die Methode selbst geschieht; dabei wurde zugleich mit verschieden reinem Wasser gearbeitet. Die Durchschnittsergebnisse der einzelnen Versuchsreihen waren folgende:

---

[1]) Milchw. Zentralbl. **1905**, 166.
[2]) Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. XIV, 742.
[3]) Pharm. Zentralh. **1908**, 13, 237
[4]) Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. 10, 206.

Bei Anwendung von	Reichert-Meissl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl
nicht ausgekochtem destilliert. Wasser	0,264	0,12
ausgekochtem destill. Wasser .	0,242	0,12
Wasser mit der Leitfähigkeit $x = 0{,}8 \cdot 10^{-6}$ bei 25° . . .	0,220	0,12

Die Versuche ergaben somit, dass bei Verwendung von ausgekochtem Wasser der Wert für die Reichert-Meissl'sche Zahl und Polenske'sche Zahl sehr gering ist und für die praktischen Fälle wohl ganz vernachlässigt werden kann, abgesehen davon, dass es überhaupt falsch wäre, von einer gefundenen Polenske'schen Zahl den Wert eines blinden Versuchs abzuziehen, wie Arnold[1]) des näheren zeigt. Ferner ist aus den Versuchsergebnissen ersichtlich, dass kleine Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Im allgemeinen empfiehlt es sich überhaupt, wie die Erfahrung bei einer grossen Zahl von Fettanalysen gezeigt hat, Reichert-Meissl-sche Zahlen unter 0,7 und Polenske'sche Zahlen unter 0,2 unberücksichtigt zu lassen.

Die Versuche mit den Fettsäuren wurden mit reinen Säuren[2]) ausgeführt, und zwar wurden 0,5 g, 1 g und, soweit die Anwendung von 3 g keine Aenderung der in der Vorschrift angegebenen Mengenverhältnisse erforderte, auch noch letztere Menge angewandt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle Nr. 1 zusammengestellt.

Diese Tabelle ist schon an anderer Stelle[3]) veröffentlicht worden, und es sei darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen den dort und den in vorliegender Tabelle angegebenen Polenske'schen Zahlen der Laurinsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure ein Unterschied von 10—12% besteht. Die früher angegebenen Werte sind zu hoch, was daher rührt, dass diese Bestimmungen mit jenem schon oben[4]) erwähnten fehlerhaften Apparat (der mit einer schlecht regulierten Flamme versehen war), ausgeführt wurden.

Die Tabelle enthält neben Verseifungszahl, Reichert-Meissl-scher und Polenske'scher Zahl der Vollständigkeit halber das Molekulargewicht der Fettsäuren 1. aus der Formel und 2. mit Hilfe der Verseifungs-

---

1) Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. **1907**, 158.

2) Bezogen von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin und E. Merck, Darmstadt.

3) A. Heiduschka und K. Pfizenmaier, Pharm. Zentralh. 50, 85; A. Heiduschka, Habilitationsschrift **1909**, München.

4) s. S. 12.

Tabelle

Name der Säure	Formel der Säure	Molekulargewicht		Verseifungs-Zahl		Reichert-Meissl'sche Zahl					
		aus der Formel berechnet	m. Hilfe der Vers.-Z. berechnet	berechnet	gefunden	a 0,5 g		b 1,0 g		c 3,0 g	
						Zahl	%	Zahl	%	Zahl	%
Ameisensäure	H COOH	46,016	46,3	1220,40	1212,0	44,20	40,5	81,35	37,4	—	—
Essigsäure	$C H_3 COOH$	60,032	60,3	935,52	932,0	49,80	59,8	99,91	59,9	—	—
Propionsäure	$C_2 H_5 COOH$	74,048	74,2	758,42	756,5	51,50	76,2	100,60	74,5	—	—
Buttersäure	$C_3 H_7 COOH$	88,064	88,0	637,72	638,5	52,81	93,0	105,26	92,6	—	—
Capronsäure	$C_5 H_{11} COOH$	116,096	116,3	483,74	482,9	39,66	92,0	65,89	76,4	93,50	36,2
Carpylsäure	$C_7 H_{15} COOH$	144,128	144,0	389,65	389,8	12,30	35,7	12,34	17,8	15,98	7,7
Caprinsäure	$C_9 H_{19} COOH$	172,160	172,6	326,21	325,3	1,52	5,2	1,69	2,9	1,70	0,4
Laurinsäure	$C_{11} H_{23} COOH$	200,192	200,0	280,52	280,8	0,66	2,6	0,72	1,4	0,83	0,6
Myristinsäure	$C_{13} H_{27} COOH$	228,224	227,7	246,07	246,6	0,62	2,8	0,70	1,6	1,02	0,8
Palmitinsäure	$C_{15} H_{31} COOH$	256,256	256,0	219,16	219,3	0,60	3,0	0,65	1,7	1,05	0,9
Stearinsäure	$C_{17} H_{35} COOH$	284,288	284,6	197,55	197,2	0,50	2,8	0,46	1,3	0,53	0,5
Oelsäure	$C_{17} H_{33} COOH$	282,272	281,5	198,96	199,5	0,66	3,6	0,71	2,0	0,95	0,9
Leinölsäure	$C_{17} H_{31} COOH$	280,256	280,3	200,40	200,3	0,63	3,5	0,65	1,8	0,81	0,7

Tabelle

	Reichert-Meissl'sche Zahl						Polenske'sche Zahl	
	0,5	%	1,0	%	3,0	%	0,5	%
C_1	44,20	40,5	81,35	37,4	—	—	0,20	0,18
C_2	49,80	59,8	99,91	59,9	—	—	0,20	0,24
C_3	51,50	76,2	100,60	74,5	—	—	0,20	0,30
C_4	52,81	93,0	105,26	92,6	—	—	0,20	0,36
C_6	39,66	92,0	65,89	76,4	93,50	36,2	0,40	0,93
C_8	12,30	35,7	12,34	17,8	15,98	7,7	21,00	60,76
C_{10}	1,52	5,2	1,69	2,9	1,70	0,4	27,60	95,03
C_{12}	0,66	2,6	0,72	1,4	0,83	0,6	7,80	31,20
C_{14}	0,62	2,8	0,70	1,6	1,02	0,8	2,00	9,10
C_{16}	0,60	3,0	0,65	1,7	1,05	0,9	0,90	4,60
C_{18}	0,50	2,8	0,46	1,3	0,53	0,5	0,65	3,70
C_{18}	0,66	3,6	0,71	2,0	0,95	0,9	0,68	3,86
C_{18}	0,63	3,5	0,65	1,8	0,81	0,7	0,41	2,28

Nr. 1

Polenske'sche Zahl						Glycerinester der Säuren vom Typus $C_3H_5\begin{matrix}\diagup R\\ -R\\ \diagdown R\end{matrix}$			1 g Glycerinester liefert g Fettsäure	1 g Fettsäure liefert g Glycerinester
a		b		c						
0,5 g		1,0 g		3,0 g		Formel	Verseifungs-Zahl	1/3 Molekulargewicht		
Zahl	%	Zahl	%	Zahl	%					
0,20	0,18	0,20	0,09	—	—	$C_3H_5\begin{matrix}\diagup HCOO\\ -HCOO\\ \diagdown HCOO\end{matrix}$	956,90	58,69	0,7841	1,2754
0,20	0,24	0,20	0,12	—	—	$C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$	772,47	72,70	0,8257	1,2111
0,20	0,30	0,20	0,15	—	—	$C_3H_5(C_3H_5O_2)_3$	647,60	86,72	0,8539	1,1711
0,20	0,36	0,26	0,23	—	—	$C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$	557,50	100,74	0,8742	1,1439
0,40	0,93	9,10	10,56	117,00	45,00	$C_3H_5(C_6H_{11}O_2)_3$	436,13	128,77	0,9016	1,1091
21,00	60,76	49,35	71,00	144,30	69,31	$C_3H_5(C_8H_{15}O_2)_3$	358,16	156,80	0,9192	1,0879
27,60	95,03	34,00	58,50	43,90	25,19	$C_3H_5(C_{10}H_{19}O_2)_3$	303,84	184,83	0,9314	1,0736
7,80	31,20	8,50	17,00	8,80	5,90	$C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$	263,83	212,86	0,9405	1,0633
2,00	9,10	2,30	5,27	2,40	1,80	$C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$	233,15	240,88	0,9475	1,0554
0,90	4,60	0,90	2,30	1,00	0,85	$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$	208,83	268,93	0,9529	1,0494
0,65	3,70	0,70	2,00	0,62	0,59	$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$	189,12	296,96	0,9573	1,0446
0,68	3,86	0,70	2,00	0,70	0,65	$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$	190,41	294,94	0,9570	1,0449
0,41	2,28	0,40	1,12	0,50	0,47	$C_3H_5(C_{18}H_{31}O_2)_3$	191,72	292,92	0,9567	1,0452

Nr. 2

Polenske'sche Zahl				Summe beider Zahlen in %			gr Mol der durch die Destillation übergegangenen Säure mit 6,1 gr Mol Wasserdampf		
1,0	%	3,0	%	0,5	1,0	3,0	0,5	1,0	3,0
0,20	0,09	—	—	40,68	37,49	—	0,0044	0,0082	—
0,20	0,12	—	—	60,04	60,02	—	0,0050	0,0100	—
0,20	0,15	—	—	76,50	74,65	—	0,0052	0,0101	—
0,26	0,23	—	—	93,36	92,83	—	0,0053	0,0106	—
9,10	10,56	117,00	45,00	92,93	86,96	81,20	0,0040	0,0075	0,0211
49,35	71,00	144,30	69,31	96,46	88,80	77,01	0,0033	0,0062	0,0160
34,00	58,50	43,90	25,19	100,23	61,40	25,59	0,0029	0,0036	0,0046
8,50	17,00	8,80	5,90	33,80	18,40	6,50	0,0008	0,0009	0,0009
2,30	5,27	2,40	1,80	11,90	6,87	2,60	0,0002	0,0003	0,0003
0,90	2,30	1,00	0,85	7,60	4,00	1,75	0,0002	0,0002	0,0002
0,70	2,00	0,62	0,59	6,50	3,30	1,09	0,0001	0,0001	0,0001
0,70	2,00	0,70	0,65	7,46	4,00	1,55	0,0001	0,0001	0,0001
0,40	1,12	0,50	0,47	5,78	2,92	1,17	0,0001	0,0001	0,0001

zahl (56 100: Verseifungszahl)[1]) berechnet. Ausserdem finden sich noch, um die Möglichkeit einer schnellen Orientierung zu haben, folgende Angaben über die betreffenden Triglyceride: 1. Formel, 2. Verseifungszahl, 3. $^1/_3$ Molekulargewicht, 4. die Menge Fettsäure, die 1 g Glycerinester liefert, 5. die Menge Glycerinester, die 1 g Fettsäure liefert.

Die in Tabelle Nr. 1 sich befindliche Ameisensäure und Propionsäure sind nur zur Ergänzung der Anfangsglieder der Essigsäure-Reihe hinzugefügt, um die Entwicklung der Reichert-Meissl'schen Zahl zu zeigen.

Wie nun aus der Tabelle Nr. 2 ersichtlich ist, gruppieren sich die Fettsäuren unter Berücksichtigung der Resultate der blinden Versuche, wonach Reichert-Meissl'sche Zahlen unter 0,7 und Polenske'sche Zahlen unter 0,2 ausser Acht zu lassen sind, in drei Klassen und zwar:

1. Fettsäuren mit Reichert-Meissl'schen Zahlen und ohne Polenske'sche Zahlen sind die Säuren von der Ameisensäure bis zur Buttersäure.
2. Fettsäuren mit Reichert-Meissl'schen Zahlen und Polenske'sche Zahlen sind die Capron-, Capryl- und Caprinsäure.
3. Fettsäuren mit kleinen unter 1,05 bleibenden und sich wenig voneinander unterscheidenden Reichert-Meissl'schen Zahlen, die für die Fettanalyse kaum in Betracht kommen, und mit deutlichen Polenske'schen Zahlen sind die Säuren von der Laurinsäure bis zur Stearinsäure, ebenso Oelsäure und Leinölsäure.

Betrachtet man die Reichert-Meissl'sche Zahl der ersten beiden Gruppen, so ist dieselbe schon beim ersten Gliede sehr gross; sie erreicht ihr Maximum bei der Buttersäure, ist noch sehr gross bei der Capronsäure und fällt dann schnell auf ca. 1,5, um in der ganzen 3. Gruppe nur ganz kleine Zahlen aufzuweisen. Auch fallen hier die Maxima für 0,5 und 1 g beider auf dieselbe Säure. Anders verhält sich die Polenske'sche Zahl. Sie ist in der 1. Gruppe verschwindend klein, wächst in der 2. Gruppe bis auf den höchsten Betrag an und fällt in der 3. Gruppe langsam bis auf 0,4. Das Maximum für 0,5 g liegt hier bei der Caprinsäure, während für 1 und 3 g das Maximum bei der Caprylsäure liegt. Der Hauptwert für die nähere Betrachtung der Methode liegt jedoch in der Summe beider Zahlen. Die Verteilung der Gesamtmenge Kalilauge auf die Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl ist ja nur eine Funktion der gegenseitigen Löslichkeit der Destillationsprodukte.

Vergleicht man die 3 Gruppen in dieser Hinsicht, so zeigt sich, dass in der ersten Gruppe bei 0,5 g und 1,0 g die Prozentzahlen nahezu die gleichen sind, d. h. dass bei 1,0 g doppelt so viel Säure übergeht als bei 0,5 g. Dies ist auch aus den berechneten g-Mols ersichtlich, die in Tabelle Nr. 2 angeführt sind. Die Zahlen dieser Gruppe beginnen bei der Ameisen-

[1]) Zeitschr. f. Nahr.- u. Genussm. **1905**, 202.

säure mit ca. 40 % und steigen dann bis auf 93 % bei der Buttersäure.

In der zweiten Gruppe tritt eine Verschiedenheit ein; bei 0,5 g steigen die Zahlen immer weiter und erreichen bei der Caprinsäure ihr Maximum von ca. 100%; bei 1 g fallen sie dagegen schon wieder, ebenso liegt bei 3 g der höchste Wert im Anfang. Ein regelmässiger Gang der Prozentzahlen ergibt sich in der zweiten Gruppe also nicht, denn während bei 0,5 g die grösste Prozentzahl der Säure mit C_{10} zukommt, fällt sie bei 1 g auf C_8, um bei 3 g den grössten Wert für C_6 anzunehmen. In der 3. Gruppe sinken für 0,5, 1 und 3 g alle Zahlen in ziemlich gleichmässigem Abstand auf ihr Minimum herunter und zwar in einem Verhältnis, das umgekehrt zur angewendeten Menge steht oder mit anderen Worten: es gehen immer annähernd die gleichen Mengen über, wie auch die beigefügten g-Mols zeigen. Aus allen diesen Betrachtungen ist ersichtlich, dass wir neben 2 Grenzfällen (1. und 3. Gruppe) mit ausgeprägtem entgegengesetzten Verhalten eine Zwischengruppe (2.) haben, deren Glieder wenig charakteristisches Verhalten aufweisen. Uebrigens zeigen die Prozentzahlen einen Verlauf, der dem Verhalten der Säuren Wasser als Lösungsmittel gegenüber ganz analog ist und da letzteres Verhalten für die Tension und Zusammensetzung des Dampfes in erster Linie massgebend ist, so lässt sich zeigen, dass das beobachtete Bild den theoretischen Erwartungen mit genügender Annäherung entspricht.

Die Art der vorliegenden Destillation ist eine isobare, d. h. sie verläuft immer unter demselben Druck; sie ist aber an und für sich keine isotherme, weder in den verschiedenen Fällen, da bei ein und derselben Heizvorrichtung, bezüglich Kalorieabgabe, Flüssigkeiten verschiedener spezifischer Wärmen und verschiedener Verdampfungswärmen vorliegen, noch in jedem einzelnen Falle infolge der Aenderung der Zusammensetzung der flüssigen Phasen. Eine Ausnahme davon tritt nur ein, wenn es sich um völlig unmischbare Komponenten handelt. Andererseits fällt die Zusammensetzung des beim Sieden entweichenden Dampfes nicht unbedingt mit der des Dampfes, welcher mit der Flüssigkeitsmischung im Gleichgewicht ist, zusammen; dies wird erst bei genügend langsamer Destillation eintreten und es entspricht das Mengenverhältnis der Komponenten der Dampfphase $P_1 M_1 : P_2 M_2 : P_3 M_3 \ldots$, wo P_1, P_2, $P_3 \ldots$ die Partialtensionen der Bestandteile, M_1, M_2, $M_3 \ldots$ deren Molekulargewichte darstellen. Ausserdem ist $P_1 + P_2 + P_3 = D$, wobei D dem Aussendruck entspricht, bei dem das Sieden anfängt. Allerdings kann man bei den vorliegenden Fällen diese theoretischen Ueberlegungen nicht direkt und genau anwenden, weil ausführliche Angaben über die Tensionen der Mischungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen fehlen, aber immerhin lässt sich mit ihrer Hilfe annähernd ein Einblick in die Sachlage gewinnen. Betrachtet man zunächst als den einfachsten

den Grenzfall der Nichtmischbarkeit, welcher bei den Säuren mit höheren Molekulargewichten speziell in der 3. Gruppe realisierbar ist.

Praktisch kommen von den drei möglichen Bestandteilen der Dampfphase: Wasserdampf, Fettsäure und Glycerin bei der vorliegenden Destillation nur die beiden ersten in Betracht. Es folgt dies aus der Uebereinstimmung des Molekulargewichts[1]) des Verdampfungsrückstandes der Titration, wobei die Verdampfung unter solchen Bedingungen ausgeführt wurde, dass Glycerin kaum entweichen konnte. Durch diese Molekulargewichtsbestimmungen wird allerdings nicht bewiesen, dass der Glycerindampf keinen Anteil an der Bildung der ursprünglichen bei der Destillation entstehenden Dampfphasen hat, und orientierende Versuche, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, zeigten, dass am Schluss der Destillation in der Tat geringe Mengen von Glycerindämpfen entstehen, die sich aber schon im Kolben und Destillationsaufsatz verdichten und daher nicht in das Destillat gelangen. Um nun die theoretische Ueberlegung nicht zu sehr zu komplizieren oder unmöglich zu machen, kann man annehmen, dass die Bestandteile des Dampfes nur Wasser und Säure sind, deren Gewichtsmengen sich bekanntlich verhalten wie $P_1 M_1 : P_2 M_2$, wobei für P_1 und P_2 man hier die Tensionen der einzelnen Komponenten bei den entsprechenden Temperaturen setzen kann, da sie ja in diesem Fall, wo die Dämpfe des einen in der flüssigen Phase des andern, nach der Annahme, vollständig unlöslich sind, unbeeinflusst bleiben. Da aber P_1 und P_2 als Dampftension von den Mengen der entsprechenden Stoffe unabhängig sind, was bekanntlich für den Fall des vollständigen heterogenen Gleichgewichtes der Verdampfung einheitlicher Stoffe giltig ist, so muss das Verhältnis $P_1 M_1 : P_2 M_2$ von den Mengen der angewandten Säuren unabhängig sein,[2]) was sich auch tatsächlich aus den Zahlen der Tabelle ergibt.

Für die ähnlich zusammengesetzten Säuren lassen sich noch besondere Beziehungen voraussehen. Betrachtet man u. a. die Oelsäure und die Leinölsäure, so sind sie in der Dampfphase durch die relativen Mengen $P_1 M_1$ und $P'_1 M'_1$ vertreten. Für zwei solche Säuren werden aber die Partialdrucke bei derselben Temperatur ziemlich gleich sein, und man darf daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $P_1 = P'_1$ setzen; dies bedeutet, dass unter denselben Destillationsbedingungen die übergegangenen Mengen zweier solcher Säuren im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen werden, oder, mit anderen Worten: die übergegangenen Molekularmengen sind dieselben.

In der Tabelle ist dies bei der Oelsäure und Leinölsäure, auch bei der der Oelsäure immerhin nahestehenden Stearinsäure direkt ersichtlich.

---

[1]) Juckenack und Pasternack, Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. 7, 193; Arnold, Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. 10, 201.

[2]) Nernst, Theoret. Chemie **1907**, S. 467.

Wenn bei den übrigen Fällen der 3. Gruppe gleiche Beziehungen nicht bestehen, so ist dies dem Umstand zuzuschreiben, dass ihre Partialtensionen bedeutend von denen der anderen abweichen.

Betrachtet man nun die beiden anderen Gruppen, so ist für die vier Glieder der ersten Gruppe eine theoretische Erörterung gut durchführbar, da die Dampfspannungskurven dieser Mischungen bekannt sind;[1]) für die zweite Gruppe fehlen dagegen diese Zahlen vollständig und es lässt sich daher für diese Säuren nur eine allgemeine Uebersicht geben.

Bekanntlich kann man Flüssigkeitsgemische inbezug auf ihre Destillation in drei scharf unterschiedene Gruppen einteilen: 1. in solche, deren Spannungskurve ein Minimum, 2. in solche, deren Spannungskurve ein Maximum, 3. in solche, deren Spannungskurve weder ein Minimum noch ein Maximum besitzt. Die Kurven für die Gemische der Ameisensäure haben ein scharf ausgeprägtes Minimum, welches ungefähr einem Säuregehalt von 70% entspricht. Der entgegengesetzte Fall findet sich bei der Buttersäure, deren Kurve ein Maximum aufweist; letzteres verschiebt sich mit steigender Temperatur zu Mischungen von geringerem Säuregehalt. Für die Essigsäure und Propionsäure endlich verläuft die Kurve mit zunehmendem Gefälle von dem Dampfdruck des reinen Wassers zu der niedrigeren der reinen Säure. Die Konvexität der Kurven der Propionsäure ist stärker als die der Essigsäure; die Dampfdrucke der Propionsäure bleiben von 0 bis ca. 60% Säuregehalt fast konstant.

Da nun bei einem Destillat unter konstantem Druck die Zusammensetzung des Destillates sich derjenigen des Gemisches der Säure mit grösster Dampfspannung und die Zusammensetzung des Rückstandes derjenigen des Gemisches der Säure mit kleinster Dampfspannung immer nähern wird, so darf man erwarten, dass im vorliegenden Fall, in welchem Wasser stets in grossem Ueberschuss sich befindet, der Gehalt des Destillationsrückstandes an Säure bei der Ameisensäure viel grösser, bei der Buttersäure viel kleiner als im ursprünglichen Gemisch sein wird; die übrigen

Tabelle 3.

	Angewendete Menge	Konzentration in % vor der Destillation	Konzentration in % nach der Destillation
Ameisensäure	0,5	0,36	1,0714
	1,0	0,72	2,2500
Essigsäure	0,5	0,36	0,7143
	1,0	0,72	1,4286
Propionsäure	0,5	0,36	0,4286
	1,0	0,72	0,8928
Buttersäure	0,5	0,36	0,1428
	1,0	0,72	0,2500

[1]) Konowalow, Ann. d. Phys. u. Chem. 14, 45.

zwei Säuren werden in dieser Beziehung in der Mitte stehen. Aus vorstehender Tabelle Nr. 3 kann man die Richtigkeit dieser Ueberlegung entnehmen. In derselben ist der Prozentgehalt der ursprünglichen Mischungen und der Destillationsrückstände enthalten.

Während bei der Ameisensäure von einer Lösung mit 0,36 bezw. 0,72% Säuregehalt ausgegangen wird, hat man nach der Destillation eine Lösung mit 1,1 bezw. 2,25% Säuregehalt. Für Buttersäure sind die entsprechenden Zahlen 0,36 und 0,14 bezw. 0,72 und 0,25.

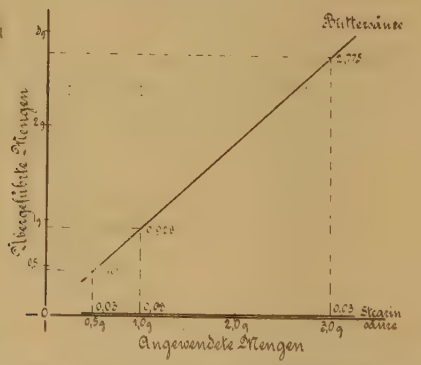
Der Vollständigkeit halber sei noch die folgende Tabelle Nr. 4 angeführt; sie gibt die Reichert-Meissl'sche Zahl an bei Anwendung von molekularen Mengen der Säuren der 1. Gruppe. Zur Ergänzung enthält sie die Siedepunkte der Säuren bei 760 mm.

Tabelle Nr. 4.

	Angewandte Menge mit molekularem Verhältnis zueinander.	Reichert-Meissl'sche Zahl	%	Polenske'sche Zahl	Siedepunkt bei 760 mm
Ameisensäure	0,5000	44,2	40,5	0,2	100,6
Essigsäure	0,6523	65,1	59,9	0,2	118,1
Propionsäure	0,8046	81,0	74,5	0,2	140,0
Buttersäure	0,9568	101,0	93,0	0,2	162,3

Noch eine bemerkenswerte Eigenschaft im Verhalten der Glieder der 1. Gruppe soll erwähnt werden. Die bei der Destillation übergegangenen Säuremengen sind nämlich den angewandten Mengen direkt proportional. Sie verhalten sich hierin also entgegengesetzt den Säuren der 3. Gruppe. Man kann dies am besten mittelst einer graphischen Darstellung zum Ausdruck bringen.

Kurve Nr. 1.



Im Coordinatensystem A 0 B sind als Abszissen die bei der Destillation angewandten Mengen der Säuren, als Ordinaten die dabei übergegangenen Mengen derselben aufgetragen. Für die 1. und 3. Gruppe

ist je ein Beispiel gewählt worden. Man sieht aus dem Verlauf der Kurven folgendes: Während bei dem Vertreter der 1. Gruppe, der Buttersäure, eine die Abszissenachse unter einem bestimmten Winkel schneidende Gerade entsteht, ist bei der Säure der 3. Gruppe die entstehende Gerade der Abszissenachse parallel; der Abstand dieser Geraden von letzterer ist für jede einzelne Fettsäure verschieden. Nicht so einfach ist der Verlauf der Kurve bei den Säuren der 2. Gruppe, worauf später zurückgekommen werden wird. Zur Erklärung der angeführten Erscheinung, dass bei den Säuren der 1. Gruppe die übergegangenen Mengen direkt proportional den angewandten sind, sei folgendes bemerkt:

Für eine einheitliche Substanz ist bei unverändertem äusseren Druck die Siedetemperatur von der Menge der Flüssigkeit und des abdestillierten Dampfes völlig unabhängig. Bei Gemischen ist dies gewöhnlich nicht der Fall, da der Dampf im allgemeinen nicht dieselbe Zusammensetzung hat, wie die vorhandene Flüssigkeit und sich die Zusammensetzung der letzteren während der Destillation ändert. Es hängt demnach der Siedepunkt bei konstantem Druck von der Verdampfungsmenge ab, und es tritt nun eine regelmässige Steigerung der Temperatur ein. Eine eingehende und genaue theoretische Erörterung solcher Fälle ist aber nur dann möglich, wenn man über die Siedepunktskurve und Kondensationskurve bei verschiedenen Konzentrationen genau unterrichtet ist (Doppelte Grenzkurven). Da aber für die in Frage kommenden Säuregemische diese Zahlen nicht bekannt sind, so lässt sich in dieser Hinsicht für den vorliegenden Fall keine genaue Erklärung geben. Einen Einblick in diese Destillation gewinnt man dagegen auf Grund der folgenden Vorstellungen:

Würde das ganze Destillat im dampfförmigen Zustand mit der ursprünglichen Menge der Destillationsflüssigkeiten in Berührung sein bei einer Temperatur, welche zwischen der Anfangs- und Endtemperatur liegt, so liesse sich annehmen, dass die zwei nebeneinander bestehenden Phasen sich im Gleichgewicht befinden. Diese Annahme kann deshalb mit einer gewissen Annäherung gemacht werden, weil die Differenz dieser beiden Temperaturen, wie orientierende Versuche zeigten, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, während der Destillation nur 5 bis 6 Grade beträgt. Wenn aber Gleichgewicht besteht, so wird bei den grossen Verdünnungen im Sinne des Verteilungsgesetzes das Verhältnis der Komponenten im Dampf proportional dem Verhältnis der Komponenten der Flüssigkeit sein, wie das schon Brown auf Grund seiner Destillationsversuche als allgemein giltig ausgesprochen hat.[1]) Und zwar gelten diese Beziehungen im allgemeinen nur in den speziellen Fällen einer geraden Dampfdruckkurve. Dass aber dieser Zusammenhang auch bei verdünnten Lösungen besteht, lässt sich thermodynamisch begründen.[2])

[1]) J. Chem. Soc. 35, 547; 39, 304.

[2]) Nähere Formulierung dieses Falles siehe Kuenen, Handb. d. angew. physikal. Chemie, Bd. IV. Theorie der Verdampfg. u. Verflüssig. v. Gemischen. S. 126, 144 und 201.

Wie in der obigen Ausführung gezeigt wurde, sind für die erste Gruppe, bei welcher die zwei in Betracht kommenden Stoffe vollkommen mischbar sind, nur 2 Phasen möglich; eine flüssige und eine dampfförmige. Für die dritte Gruppe wurde der Grenzfall vollständiger Nichtmischbarkeit angenommen. Natürlich tritt hier nicht etwa der gleiche Fall ein, wie z. B. bei Quecksilber und Wasser, da auch bei den Säuren der 3. Gruppe ohne Zweifel mit Wasser eine gegenseitige Löslichkeit besteht; aber es lässt sich aus den Werten der Reichert-Meissl'schen Zahl erkennen, dass dieselbe äusserst gering ist, und man wohl obige Annahme machen darf.

Zum besseren Verständnis des Verhaltens der Säuren der zweiten Gruppe, deren Zahlenwerte eine Mittelstellung zwischen den zwei beschriebenen Grenzfällen (Gruppe 1 und 3) einnehmen, muss folgende Betrachtung angestellt werden: In dem eben angeführten Grenzfall der Unmischbarkeit ergeben sich sehr einfache Annäherungsbedingungen für das Dreiphasengleichgewicht. Die Partialdrucke der einzelnen Komponenten im Dampfgemisch sind dem Dampfdruck der Stoffe im reinen Zustande gleich. Ferner ist der Dreiphasendruck der Summe der Partialdrucke der Komponenten gleich. Hieraus folgt, dass sowohl der Druck, als auch das Verhältnis der Komponenten in den drei Phasen nur von der Temperatur und nicht von der Menge der ursprünglich verwendeten Stoffe abhängig ist. Andererseits ist ersichtlich, dass unter konstantem Druck der Siedepunkt und die Zusammensetzung der Dämpfe nicht von der relativen Menge der Flüssigkeiten abhängen hann, solange noch beide flüssigen Schichten da sind. Während bei der 1. Gruppe eine kontinuierliche Aenderung des Zustandes eintritt, bleibt in diesem Falle unter den vorliegenden Bedingungen derselbe dadurch erklärlich, dass die im Destillat sich befindenden Mengen der Säuren in der 3. Gruppe von den angewandten Mengen unabhängig sind. Am deutlichsten tritt diese Erscheinung zu Tage, wenn man die Summe beider Zahlen als Grundlage heranzieht. Wendet man nun die Schlussfolgerungen dieser Betrachtungen auf die Säuren der 2. Gruppe an, so ergibt sich folgendes: Wie aus der Tabelle Nr. 2 ersichtlich ist, sind zwar die überdestillierten Säuremengen nicht ganz unabhängig von den angewandten Mengen, zeigen aber auch nicht diejenige Proportionalität, wie sie in der 1. Gruppe vorliegt.

Erklärlich wird dieses Verhalten, wenn man berücksichtigt, dass bei der Anwendung von 0,5 g die ganze Menge der vorhandenen Säure überdestilliert. Es liegt also hier offenbar derselbe Fall vor, wie in der 3. Gruppe, nur dass unter den Bedingungen der Methode eine der flüssigen Phasen schon während der Destillation verschwindet. Bis zu diesem Punkt verläuft die Destillation wie im 3. Fall, mit konstanter Temperatur und konstanter Zusammensetzung bei konstantem Druck; von dann ab ist nur noch eine flüssige Phase vorhanden, und zwar eine ver-

dünnte Lösung der Säure in Wasser, die sich wie die Glieder der 1. Gruppe verhält. In der Tabelle Nr. 5 wird an der Caprylsäure gezeigt, dass sich diese Säure wie die der 3. Gruppe verhält, wenn die angewandten Mengen so gross sind, dass innerhalb der vorgeschriebenen Destillationsdauer keine der 3 Phasen verschwinden kann. Diese Verhältnisse treten aber erst bei Anwendung von solch grossen Mengen der Säure ein, wie sie praktisch für unsere Methode nicht mehr in Betracht kommen, da ja 5 g Fett nicht so viel Säure enthalten können.

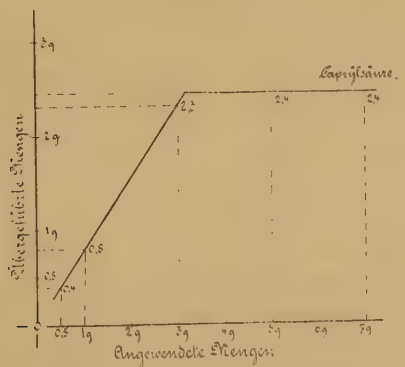
Tabelle Nr. 5.

Menge von Caprylsäure	Reichert-Meissl' und Polenske'sche Zahl.	Gesamtmenge der übergegangenen Säure in %
5 g	171,3	49,33
7 g	171,8	35,34

Die Versuche dieser Tabelle 5 wurden infolge der grossen Säuremengen auf folgende Weise ausgeführt. Die Säure wurde direkt mit der vorgeschriebenen Menge Wasser, Glycerin und verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und dann wie üblich titriert.

Trägt man nun auch für diese Gruppe (als Beispiel ist die Caprylsäure gewählt) die angewendeten Mengen als Abszissen und die bei der Destillation übergeführten Mengen der Säuren als Ordinaten in ein Coordinatensystem, so erhält man eine Kurve (Nr. 2), die aus 2 Geraden besteht: 1. aus einer Geraden, die die Abszisse unter einem bestimmten Winkel α schneidet und 2. aus einer Geraden, die parallel der Abszisse

Kurve Nr. 2.

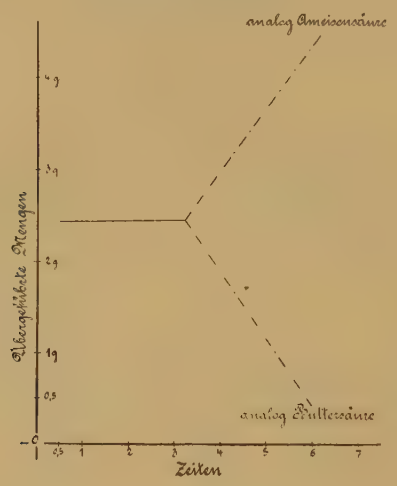


verläuft. Der Schnittpunkt beider entspricht dem Verschwindungspunkt der flüssigen Phase der Säure, der unter den Bedingungen der Methode und den praktisch möglichen Mengen der Säuren innerhalb der Destillationsdauer eintritt. Die Konzentration, welche diesem Schnittpunkte

entspricht, gibt ungefähr die maximale Menge der Säure an, welche überhaupt nach dieser Methode übergeführt werden kann.

Um den Verlauf der Destillation nun in diesem Fall zu charakterisieren, sei noch die Kurve Nr. 3 angeführt.. In dieser schematischen

Kurve Nr. 3.



Darstellung sind die Zeiten als Abszissen, die in diesen Zeiten überdestillierten Säuremengen als Ordinaten eingetragen. Anfangs, wo die in Betracht kommende Säure im Ueberschuss vorhanden ist und selbst eine Phase bildet, verläuft die Destillation ohne Aenderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit parallel der Abszissenachse wie bei den Säuren der 3. Gruppe; sobald die Säure als eigene Phase verschwindet und nur eine Lösung vorliegt, verläuft die Destillation wie bei den Säuren der 1. Gruppe.

Will man den Versuch machen, die oben angeführten, bei reinen Säuren erhaltenen Resultate auf die Fette selbst zu übertragen, so gibt es folgende Möglichkeiten: 1. können die Fette verschiedene Repräsentanten ein und derselben Säuregruppe enthalten, 2. können Repräsentanten verschiedener Säuregruppen gleichzeitig in einem Fette vorkommen, wie das übrigens am häufigsten der Fall ist. Es ist nun aber ohne weiteres vorauszusehen, dass eine direkte Uebertragung der Ergebnisse der einzelnen untersuchten Säuren auf diese komplizierten Fälle, wie wir sie bei den Fetten haben, deswegen nicht geschehen kann, weil die einzelnen Bestandteile in den nach dem Verseifen erhaltenen Säuremischungen in Bezug auf die Destillation sich nicht addidiv verhalten werden und es trifft dies nicht nur beim Zusammentreffen einzelner Säuren der 1. Gruppe, sondern auch bei der 3. Gruppe zu. Bekanntlich haben auch letztere Säuren die Fähigkeit, miteinander Lösungen zu bilden, und zwar besitzen diese entstandenen

Mischungen einen Schmelzpunkt, der von den Schmelzpunkten der einzelnen Bestandteile sehr stark abweicht. So z. B. hat ein Gemisch von je 0,5 g Myristinsäure und Laurinsäure den Schmelzpunkt von ca. 40° (Erstarrungspunkt ca. 34°), während die Myristinsäure bei 53,8 und die Laurinsäure bei 43,6° schmilzt. Diese erheblichen Gefrierpunktserniedrigungen bringen am besten die Dampfdruckerniedrigung zum Ausdruck, welche bei diesen Mischungen eintritt. Es ist klar, dass durch diese Umstände die gegenseitige Löslichkeit, die Zusammensetzung des Dampfes und die Dampfspannung immer weniger definierbar wird, als im Falle der einzelnen Säuren, und mit anderen Worten ausgedrückt, wir haben in diesen Fällen eine Zunahme der Bestandteile, während die Zahl der Phasen in demselben Grade wächst; vom Standpunkte der Phasentheorie wird dadurch natürlich die Zahl der Freiheitsgrade zunehmen. Es geht daraus hervor, dass in solchen Fällen die Zusammensetzung des Dampfes und die Dampfspannung nicht bloss von den Bestandteilen selbst abhängig

Tabelle Nr. 6.

Säuren	Menge g	Reichert-Meissl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl	Reichert-Meissl'sche u. Polenske'sche Zahl der Komponenten	Summe der R.-M.-Zahl + P. Zahl der Komponenten
Buttersäure	0,5	51,37	0,38	51,75	53,01	54,16
Stearinsäure	0,5				1,15	
Buttersäure	1,0	102,10	0,42	102,52	105,52	106,66
Stearinsäure	1,0				1,14	
Capronsäure	0,5	39,01	11,67	50,68	40,06	49,39
Laurinsäure	0,5				9,33	
Caprylsäure	0,5	9,37	29,17	38,54	33,30	42,63
Laurinsäure	0,5				9,33	
Caprylsäure	0,5	9,25	20,30	29,55	33,30	34,45
Stearinsäure	0,5				1,15	
Myristinsäure	0,5	0,73	4,98	5,71	3,11	12,44
Laurinsäure	0,5				9,33	
Palmitinsäure	1,0	0,66	0,54	1,20	1,65	2,79
Stearinsäure	1,0				1,14	

sein wird, sondern auch von dem Mengenverhältnis, in welchem sie vorhanden sind.

Um einen Einblick in diese Tatsache zu erhalten, wurde versucht, einige einfache Fälle experimentell durchzuführen, um die Resultate mit denjenigen zu vergleichen, welche sich bei den einzelnen Bestandteilen an und für sich herausstellen. So wurde eine Reihe der verschiedensten Mischungen der schematischen Destillation unterworfen. Die Resultate sind in der vorstehenden Tabelle Nr. 6 angeführt. Es sind die Summen der Reichert-Meissl'schen Zahl + Polenske'schen Zahl der Mischungen neben denen der einzelnen Bestandteile angegeben.

Wie man sieht, weichen die beiden Zahlen in manchen Fällen um 50% ab, und nur in den Fällen, wo die Säuren weit auseinander liegen, und wahrscheinlich die gegenseitige Löslichkeit sich in engeren Grenzen bewegt, als bei den anderen Säuren, ist diese Abweichung geringer. Es ist auch ohne weiteres einleuchtend, dass, je entfernter die Säuren in ihrer Zusammensetzung sind, desto mehr das Verhalten ihrer Mischungen bei der Destilation einen addidiven Charakter annehmen wird. Weiteres lässt sich allerdings auf Grund dieser Versuche nicht aussagen, denn diese Zahlen sind nur für das vorliegende Konzentrationsverhältnis 1:1 massgebend und können natürlich keine allgemeine Geltung besitzen.

Interessant war noch die Beantwortung der Frage, wie sich zwei Säuren der dritten Gruppe verhalten, wenn sie in verschiedenen Mengen, aber in gleichem Verhältnis der schematischen Destillation unterworfen werden. Die Versuche wurden mit Palmitinsäure und Stearinsäure im Verhältnis 1:1 durchgeführt, und es ergab sich, dass, wie bei den einzelnen Säuren selbst, die erhaltenen Zahlen unabhängig von den angewandten Mengen sind. (s. Tabelle 7.)

Tabelle Nr. 7.

Palmitinsäure + Stearinsäure.

	Angewendete Menge jeder Säure in Gramm.		
	0,5	1,0	2,0
Reichert-Meissl'sche Zahl + Polenske'sche Zahl	1,2	1,1	1,1

Um auch einen Einblick über den Einfluss der Konzentrationsverhältnisse zu bekommen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Laurinsäure und Myristinsäure, die schon bei der Destillation im Verhältnis 1:1 die grösste Abweichung von der Summe der beiden Zahlen zeigten,

wurden in vier verschiedenen Konzentrationen destilliert, und zwar in den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4. In Tabelle Nr. 8 wurden die Ergebnisse zusammengestellt. Es zeigte sich, dass die Summe der Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Zahl in jedem Fall niedriger war, als die Summe der beiden Zahlen bei den einzelnen Säuren. (Für je 1 g beträgt die Summe 12,22, für je 3 g 13,05.)

Tabelle Nr. 8.

Laurinsäure	0,5	1,0	1,5	2,0
und				
Myristinsäure	0,5	0,5	0,5	0,5
Reichert-Meissl'sche + Polenske'sche Zahl	5,70	6,53	7,20	7,50

Sie zeigen aber einen ganz regelmässigen Gang, es nimmt nämlich mit der Steigerung des Verhältnisses der Laurinsäure zur Myristinsäure auch die Zahl der verbrauchten Lauge mässig zu, so dass sich auch hier eine Gesetzmässigkeit ergibt.

Aber alle diese Resultate der Versuche mit Säuregemischen lassen sich nicht ohne weiteres in einen näheren Zusammenhang mit denen der einzelnen Säuren bringen und sind daher aus den schon vorher angeführten Gründen nicht imstande, selbst wenn noch mehr Beispiele angeführt und noch weitere mögliche Fälle experimetell durchgeführt würden, uns generell eine theoretische Aufklärung über das Verhalten der Fette bei der Ausführung der betrachteten Methode zu geben. Durch diese Versuche ist aber gezeigt worden, welcher Weg einzuschlagen ist, wenn es sich darum handelt, für Fälle der Praxis eine theoretische Begründung zu finden, und es wird sich eine solche theoretische Erörterung umso leichter durchführen lassen, je genauer die Zusammensetzung des in Frage kommenden Fettes bezw. Fettgemisches ist. Immerhin sind durch diese Versuche mit reinen Säuren und ihren Gemischen eine Reihe von Beobachtungen bestätigt worden, die man in der Praxis im Laufe der Zeit gemacht hat. Wenn auch die Säuren, wie bewiesen wurde, kein addidives Verhalten zeigen, so lassen sich doch aus ihren Destillations-Resultaten gewisse qualitative Schlüsse auf Säuregemische ziehen, und es ergibt sich so die Möglichkeit, z. B. ohne weiteres mit ihrer Hilfe die Entstehung verschiedener charakteristischer Reichert-Meissl'scher Zahlen und Polenske'scher Zahlen von Fetten zu erklären.

Betrachtet man nun zunächst einmal die Reichert-Meissl'schen Zahlen: Von den bekannten Fetten geben charakteristische Reichert-Meissl'sche Zahlen besonders das Butterfett mit einem Mittelwert

von 28, das Kokosnussöl mit 7,5, das Wollfett mit 8 und das Palmkernöl mit 5.

Das Butterfett enthält von Säuren, die eine wesentliche Reichert-Meissl'sche Zahl geben: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure, und die Molekulargewichtsbestimmung der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack ergeben Zahlen, die meist zwischen 100 und 106 liegen.[1]) Diese Werte bewegen sich zwischen dem Molekulargewicht der Buttersäure 88,06 und Capronsäure 116,1. Es werden also hauptsächlich letztere beiden Säuren die so hohe Reichert-Meissl'sche Zahl des Butterfettes hervorbringen, welche eine Höhe wie bei keinem anderen Fett erreicht, und es stimmen diese Feststellungen der Praxis vollständig mit den theoretisch gefundenen Resultaten überein, da, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, die Buttersäure und die Capronsäure die höchsten Werte für die Reichert-Meissl'sche Zahl ergeben. Dass hierbei im allgemeinen die Caprylsäure nicht beteiligt ist, ergibt sich übrigens auch daraus, dass die neutralen Reichert-Meissl'schen Säuren der Butterfette mit Silbernitrat sich lediglich schwach trüben.

Aehnliche Ueberlegungen kann man bei dem Kokosfett machen. Dieses enthält nach Paulmyer[2]) folgende für die Reichert-Meissl'sche Zahl in Betracht kommende Säuren: Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Das Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren beträgt hier 132 bis 142. Capronsäure besitzt das Molekulargewicht 116,1, Caprylsäure 144,13. Die Reichert-Meissl'schen Säuren werden also demnach hauptsächlich aus diesen beiden Säuren bestehen, und zwar wird in den meisten Fällen die Caprylsäure überwiegen. Vergleicht man mit der Reichert-Meissl'schen Zahl der Tabelle Nr. 1, so ist ersichtlich, dass es sich tatsächlich nur um ein Gemisch der beiden genannten Säuren handeln kann, da Buttersäure und andere Säuren der 1. Gruppe nicht im Kokosfett vorhanden sind, und Caprinsäure allein schon ein geringe Löslichkeit in Wasser zeigt, die durch Anwesenheit der beiden anderen Säuren ohne Zweifel noch weiter herabgedrückt wird.

Bei dem Palmkernöl liegen die Verhältnisse fast gleich wie beim Kokosfett; auch hier dürfte der Zusammensetzung des Oeles (es enthält von denen Reichert-Meissl'sche Zahlen aufweisenden Säuren nur Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure) und der Höhe der Reichert-Meissl'schen Zahl nach, wie sich aus der Tabelle Nr. 1 ersehen lässt, die Caprylsäure der hauptsächlichste Bestandteil der Reichert-Meissl'schen Säuren sein. Von den Fettsäuren des Wollfettes, das neben sehr geringen Mengen Stearinsäure, Isovaleriansäure, Buttersäure, wenig Capron-

[1]) Arnold, Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm. XIV, 172.

[2]) Paulmyer, La Savonnerie Marseillaise **1907**, Nr. 78.

säure und Oelsäure, hauptsächlich Palmitinsäure und Cerotinsäure enthält, ist es zweifellos zum grössten Teil die Capronsäure, welche die Reichert-Meissl'sche Zahl bedingt; die Buttersäure und Isovaleriansäure sind in zu kleinen Mengen vorhanden, als dass sie einen wesentlichen Anteil an den Reichert-Meissl'schen Zahlen haben können, und die in der Tabelle nicht enthaltene Cerotinsäure hat, wie Versuche zeigten, nur sehr kleine Zahlen. 0,5 g Cerotinsäure hatten eine R.-M. Z. von 0,74 und eine P. Z von 0,39.

In Bezug auf die Polenske'schen Zahlen lassen sich ähnliche Erörterungen wie bei den Reichert-Meissl'schen Zahlen anstellen.

Schweinefett, Rindsfett und fette Oele haben Polenske'sche Zahlen, die nur wenig von dem Wert 0,5 verschieden sind; die Molekulargewichte dieser flüchtigen in Wasser unlöslichen Säuren bewegen sich zwischen 248—264,[1]) das Molekulargewicht der Myristinsäure ist 228,2, der Palmitinsäure 256,3 und der Stearinsäure 284,3. Es wird sich also entsprechend dieser Molekulargewichte hier um ein Gemisch, das in der Hauptsache aus Palmitinsäure und Stearinsäure besteht, handeln. Vergleicht man nun diese Polenske'sche Zahl mit denen der reinen Säuren, so hat tatsächlich die Palmitinsäure eine Polenske'sche Zahl von ungefähr 1,0, die Stearinsäure von ungefähr 0,6 und das Gemisch beider von ungefähr 0,5, so dass auch hier die Resultate der reinen Säuren mit denen der Praxis eine Uebereinstimmung zeigt.

Das Butterfett hat nach Benedikt-Ulzer[2]) eine Polenske'sche Zahl, die zwischen 1,35 und 3,0 schwankt. Das Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren liegt zwischen 177 und 207, meist jedoch in den engeren Grenzen 190 und 200.[3]) Die diesen Zahlen zunächstliegenden Molekulargewichte sind die der Caprinsäure 172,2, Laurinsäure 200,2 und Myristinsäure 228,2. Weiter lässt sich aus den Resultaten der Praxis ersehen, dass im allgemeinen zu den höchsten Polenske'schen Zahlen die niedrigsten und umgekehrt zu den niedrigsten Zahlen die höchsten Molekulargewichte gehören. Betrachtet man nun die Polenske'schen Zahlen der reinen Säuren, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Polenske'schen Säuren der Butterfette mit einer Polenske'schen Zahl von ungefähr 180 grösstenteils aus Caprinsäure und die mit einer Polenske'schen Zahl von ungefähr 200 grösstenteils aus Laurinsäure und Myristinsäure bestehen.

Kokosfett enthält ca. 60% Laurinsäure, ausserdem kommen noch Myristinsäure und die schon bei den Erörterungen über die Reichert-Meissl'sche Zahl angegebenen Säuren der 2. Gruppe für die

---

[1]) Arnold, Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. XIV, 158.

[2]) Analyse der Fette, 5. Aufl. S. 973.

[3]) Milchwirtsch. Zentralbl. 1, 160; Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. 10, 217; Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. XIV, 160.

Polenske'sche Zahl in Betracht, die hier eine Höhe von 14—17 erreicht. Als Molekulargewichte der flüchtigen unlöslichen Säuren wurden die Zahlen 165—170 gefunden.[1]) Der Höhe der Polenske'schen Zahl nach mussten sich entsprechend den Resultaten der reinen Säuren die Polenske'schen Säuren der Kokosfette hauptsächlich aus den Säuren der 2. Gruppe zusammensetzen. Da nun einerseits nach den Ausführungen über die Reichert-Meissl'sche Zahl neben wenig Caprinsäure sich viel Caprylsäure im Destillat befindet, andererseits aber das Molekulargewicht der flüchtigen unlöslichen Säuren sich dem der Caprinsäure nähert (Caprylsäure 144,1; Caprinsäure 172,2; Laurinsäure 200,2), so muss man annehmen, dass die Polenske'schen Säuren des Kokosfettes aus einem Gemisch von Caprylsäure und Caprinsäure bestehen, was auch aus dem flüssigen Aggregatzustand der unlöslichen flüchtigen Säuren hervorgeht.

Einen weiteren Einfluss auf die Zusammensetzung der Polenske'schen Säuren wird hier aber auch die in sehr beträchtlichen Mengen vorhandene Laurinsäure haben, die, wie ja gezeigt wurde, eine ziemlich grosse Flüchtigkeit besitzt, und so liesse sich auch der Umstand erklären, dass die Anwesenheit der Caprylsäure durch das Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren nicht ausgedrückt wird, da jedenfalls die Laurinsäure den das Molekulargewicht erniedrigenden Einfluss der Caprylsäure ausgleicht. Die Myristinsäure und die Capronsäure kommen bei den Kokosfetten zweifellos nur in unwesentlichen Mengen für die Polenske'sche Zahl in Betracht, da erstere schon recht kleine Polenske'sche Zahlen zeigt und letztere, wie oben des näheren ausgeführt wurde, überhaupt nur wenig im Destillat sich befindet und wesentliche Mengen das Molekulargewicht der Polenske'schen Säuren stark beeinflussen würden.

Wenn nun im vorstehenden gezeigt wurde, dass die mit den reinen Säuren erhaltenen Resultate sich gut zur Aufklärung der qualitativen Zusammensetzung der Destillate der Fette bei der vorliegenden Methode verwenden lassen, so seien zum Schluss noch einige Beispiele angeführt, die erkennen lassen, dass unter Umständen auch die Fette sich mit gewisser Annäherung bei der Destillation so verhalten, wie die einzelnen, oben bezeichneten Gruppen, sobald ihre Zusammensetzung so beschaffen ist, dass bei der Destillation eine der Säuregruppen besonders hervortritt, sei es, weil bei den einfach zusammengesetzten Fetten nur eine Säuregruppe vorhanden ist, oder sei es, weil bei komplizierten Fällen im Verlauf der für die Destillation in Betracht kommenden Zeit ebenfalls nur eine Fettsäuregruppe praktisch massgebend ist.

Die besten Beispiele liefern diejenigen Fette, die in der Hauptsache nur eine Säuregruppe enthalten, wie das Schweinefett und Rindsfett; beide

---

[1]) Arnold, Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. 14, 164.

Fette weisen im Grossen und Ganzen nur Vertreter der 3. Säuregruppe auf, und ihr Verhalten ist ganz analog dem von Säuregemischen dieser Gruppe, wie aus der Zusammenstellung der Resultate, die Arnold[1]) bei den Destillationsversuchen mit verschiedenen Mengen dieser Fette erhalten hat, hervorgeht.

Tabelle Nr. 9.

		Angewendete Fettmengen in Gramm									
		0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meissl'sche Zahl und Polenske'sche Zahl	Schweinefett	1,12	1,13	1,12	1,10	1,18	1,22	1,07	1,15	1,11	1,17
	Rindsfett	0,89	0,90	0,98	1,00	0,95	1,05	1,02	0,90	0,95	0,98

Auch hier zeigt es sich, dass die erhaltenen Zahlen in allen angeführten Fällen fast gleich gross sind und dass also die Mengen der übergehenden Säuren vollständig unabhängig von den bei der Destillation ursprünglich angewandten Mengen sind.

Nicht ganz so schöne Uebereinstimmung mit den drei Säuregruppen zeigen die folgenden beiden Beispiele, die gleichfalls der Arbeit Arnold's entnommen worden sind. Aber auch bei ihnen tritt das typische Verhalten bestimmter Säuren bezw. Säuregruppen unverkennbar hervor, und sie mögen daher noch kurz angeführt werden.

Tabelle No. 10.

I. Normales Butterfett.

	Zur Destillation benutzte Mengen (g Butterfett)									
	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	4	5	10
Reichert-Meissl'sche Zahl	1,85	3,19	4,29	5,65	6,55	12,05	17,38	22,28	27,60	50,44
Polenske'sche Zahl	0,85	1,05	1,25	1,32	1,40	1,80	1,90	2,10	2,25	2,70

Diese Versuche mit verschiedenen Mengen Butterfett zeigen deutlich bei der Reichert-Meissl'schen Zahl das Bild der Säuren der 1. Gruppe. Die Zahlen steigen in ähnlicher Weise und auch das Verhältnis derselben zu den angewandten Mengen ist nahezu das Gleiche; der Einfluss der Capronsäure ist wenig zu merken, einesteils wohl, weil die Säuren der 1. Gruppe bei den Reichert-Meissl'schen Säuren überwiegen werden, und anderenteils, weil die Capronsäure diesen Säuren

[1]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. 19, 156.

am nächsten steht und ihr Verhalten also nicht allzusehr abweicht. Sie macht sich erst bei der Polenske'schen Zahl bemerkbar, die aber kein charakteristisches Gruppenbild zeigt.

Bei den Destillationsbefunden des Kokosfettes tritt immerhin der Einfluss der Säuren der 2. Gruppe hervor. Die Reichert-Meissl'sche Zahl und die Polenske'sche Zahl steigen bei jeder grösseren Anwendung von Fett, doch wird selbst bei Anwendung von 10 g Fett noch nicht das Maximum erreicht.

Tabelle Nr. 11.

II. Kokosfett.

	Menge (g) des zur Destillation benutzten Kokosfettes.									
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0
Reichert-Meissl'sche Zahl	1,70	2,65	3,20	3,81	4,68	6,38	7,04	7,87	9,35	10,45
Polenske'sche Zahl	5,08	6,80	7,55	8,45	8,55	11,90	13,75	14,85	16,55	18,65
Reichert-Meissl'sche Zahl + Polenskesche Zahl	6,78	9,45	10,75	12,26	13,23	18,28	20,79	22,72	25,90	29,10

Die Zahl solcher Beispiele lässt sich selbstverständlich vergrössern, was aber im vorliegenden Falle nicht von besonderem Interesse ist, denn schon aus den angeführten Beispielen geht hervor, in welcher Weise man vorstehende theoretische Ueberlegungen für die Aufklärung praktischer Ergebnisse benutzen kann.

In dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, wie die Reichert-Meissl'sche und die Polenske'sche Zahl dazu verwandt wurde, mit Hilfe der Theorie und des Experiments eine Aufklärung über Vorgänge bei der Destillation von Fetten nach dem kombinierten Verfahren zu ermöglichen. Diese Werte können aber auch direkt zur Feststellung der Zusammensetzung der Fette Verwendung finden, und es wird dies im zweiten Teil dieser Abhandlung behandelt werden.

II. Teil.

Ueber die Zusammensetzung des Kokosfettes.

Die Analyse der Fette gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Chemie; besonders die Feststellung der Identität der einzelnen Fettsäuren ist nicht leicht und eine genaue quantitative Bestimmung der meisten derselben ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Zwar existieren zu diesem Zwecke viele Methoden, allein die von einzelnen Forschern nach den verschiedensten Verfahren bestimmten Analysenresultate ein und derselben Fettart differieren oft sehr beträchtlich. Es liefern diese quantitativen Bestimmungen meist nur vergleichbare Werte und nicht ein absolutes Mass für den Gehalt eines Fettes an bestimmten Säuren.

Nur bei einfach zusammengesetzten Fetten gibt eine Analyse befriedigende Resultate, z. B. beim Rindstalg; für komplizierter zusammengesetzte Fette ist eine genaue Analyse meist noch nicht möglich. Als Vertreter letzterer Gruppe sei das Kokosfett erwähnt, mit dem wir uns im folgenden hauptsächlich befassen werden.

Von den vielen gebräuchlichen Methoden für die Bestimmung der Fettsäuren in Fetten seien einige hier kurz angeführt, um ein allgemeines Bild darüber zu geben. Zunächst ist zu nennen die Ermittlung der Säurezahl, Verseifungszahl, Hehnerschen Zahl, Acetylzahl und Jodzahl.

Zur Trennung und Identifizierung der unlöslichen flüssigen Fettsäuren existieren dann mehrere Methoden, welche auf der verschiedenen Löslichkeit bestimmter Salze derselben im Vergleich zu denen der festen Fettsäuren beruhen. Ein Verfahren benutzt zu dieser Trennung die Löslichkeit der Bleisalze von Oelsäure, Linolsäure u. s. f. in Aether, ein anderes die verschiedene Löslichkeit der Lithiumsalze der ungesättigten und gesättigten Fettsäuren in Alkohol von verschiedener Stärke (A. Partheil und F. Ferié.)[1]) K. Farnsteiner[2]) trennt die Bleisalze der un-

[1]) Arch. Pharm. **1903**, 552.

[2]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. **1899**, 1 u. **1903**, 161.

gesättigten Fettsäuren in der Weise in Fraktionen, dass er die heisse alkoholische Lösung derselben bei 15° und 0° stehen lässt, wobei partielle Abscheidungen der Bleiseifen eintreten. Von den diesen Fraktionen entsprechenden Fettsäuren werden die Jodzahlen ermittelt und aus diesen Schlüsse auf die prozentische Zusammensetzung gezogen.

Zahlreich sind die Wege, welche zur Trennung der einzelnen gesättigten Fettsäuren von einander je nach Anwesenheit bestimmter von ihnen eingeschlagen werden können. Um z. B. Stearinsäure aus Mischungen mit niedereren gesättigten Fettsäuren (mit oder ohne Oelsäure) zu isolieren, kann man letztere mit Hilfe von Methylalkohol, welcher mit Stearinsäure bei 0° gesättigt ist, entfernen (O. Hehner und C. A. Mitchell).[1]) Eine von Heintz[2]) ausgearbeitete Methode benützt zur Trennung die fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung eines Gemenges gesättigter Fettsäuren mit Magnesiumacetat. Ferner existieren Verfahren, welche diese Trennung durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum ausführen.

Und so gibt es noch eine Reihe anderer Methoden, welche von den verschiedenen Autoren für die Feststellung der Zusammensetzung von Fetten verwendet wurden.

So zahlreich dieselben nun auch sein mögen, so führen sie doch meist nur zu relativen Zahlen, und man hat in den wenigsten Fällen den Beweis in Händen, dass jene den wirklichen Werten entsprechen. Man muss an die gefundenen Analysenresultate zum mindesten die Forderung stellen können, dass man mit ihrer Hilfe ein Fettsäuregemisch herstellen kann, das dieselben physikalischen und chemischen Konstanten hat, wie die Fettsäuren des analysierten Fettes.

Eine Analyse, die zu genauen Werten führt, kann, wie gesagt, nur in den seltensten Fällen durchgeführt werden, und zwar nur bei solchen Fetten, die eine ganz einfache Zusammensetzung haben, wie z. B. das Rindsfett. Dieses Fett, das aus Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure besteht, lässt sich wohl analysieren, der Gang und die Resultate sind im folgenden kurz angegeben.

Es ergab sich für das von mir untersuchte Rindsfett ein Oelsäuregehalt von 52,6% berechnet aus der Jodzahl und mittelst der abgeänderten Methode von Varrentrapp.[3]) Diese beruht auf der leichten Löslichkeit des Bleisalzes der Oelsäure im Gegensatz zu den Bleisalzen der gesättigten Fettsäuren in Aether. Nach dem Verfahren von Hehner und Mitchell,[4]) das auf der Unlöslichkeit der Stearinsäure in eiskaltem, vorher

[1]) Analyst, 1896, 316.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1855, 3.
[3]) Ubbelohde, Handb. der Oele u. Fette, I, S. 233.
[4]) Ubbelohde, Handb. der Oele u. Fette, I, S. 237.

mit Stearinsäure bei 0° gesättigtem Alkohol, in dem die anderen Fettsäuren löslich sind, beruht, wurde der Gehalt an Stearinsäure und Palmitinsäure festgestellt. Er betrug 26,6, bezw. 15,8% des Fettes. Somit ergibt sich die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches im angewandten Rindsfett:

Oelsäure	52,6 Teile
Stearinsäure	26,6 „
Palmitinsäure	15,8 „

Auf das Fett selbst bezogen, für das sich der Glycerinrest $C_3 H_5$ zu 4,52% des Fettes berechnet, ist das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten folgendes:

Glycerinrest $C_3 H_5$	4,52%
Oelsäurerest	52,40%
Stearinsäurerest	26,50%
Palmitinsäurerest	15,75%
	99,17%

Ich habe nun diesen Versuch mit dem Rindsfett noch dazu benützt, um zu erfahren, ob ein künstliches Fettsäuregemisch die gleichen Konstanten gibt als das natürliche. Es wurden von beiden die für ein Rindsfett wesentlichsten Zahlen, nämlich die Verseifungszahl, Reichert-Meissl'sche Zahl und Polenske'sche Zahl bestimmt. Im folgenden sind sie nebeneinander gestellt.

	Verseifungs-Zahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl
Säuregemisch des Rindsfetts . . .	199,4	0,8	0,53
Künstliches Säuregemisch	200,6	0,9	0,54

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass beide sehr gut übereinstimmen und dass ein Vergleich der chemischen und physikalischen Konstanten sehr wohl geeignet ist, uns Anhaltspunkte für die Uebereinstimmung zweier Fettsäuregemische zu geben. Allerdings liegt hier beim Rindsfett insofern ein besonders einfacher Fall vor, als kleine Differenzen in der Zusammensetzung durch die Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl[1]) nicht ausgedrückt werden. Immerhin zeigt das Beispiel des Rindstalgs, dass die oben[2]) aufgestellte Forderung keine zu weitgehende ist.

[1]) s. S. 26.
[2]) s. S. 34.

Wie schon des näheren ausgeführt wurde, dürfte es mit den jetzigen analytischen Methoden schwer werden, die Analyse eines komplizierten Fettes, wie es ja das Kokosfett ist, durchzuführen.

Der Zweck der folgenden Arbeit war nun, zu versuchen, Näheres über die Zusammensetzung des gerade in letzter Zeit für die Nahrungsmittelchemie so wichtig gewordenen Kokosfettes zu erfahren. Und wir haben daher versucht, auf folgende Weise wenigstens zu einem Gemisch zu gelangen, das dieselben physikalischen und chemischen Konstanten gibt, wie ein Fettsäuregemisch eines bestimmten Kokosfettes.

Mit Hilfe der sich leicht feststellenden physikalischen und chemischen Konstanten und hauptsächlich auf Grund der im ersten Teil dieser Arbeit niedergelegten Erfahrungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren ist es uns gelungen, tatsächlich ein solches Gemisch zu erhalten, und wir glauben, auf diese Weise wesentlich die Kenntnisse über die Zusammensetzung des Kokosfettes erweitert zu haben.

Wenn wir uns vergegenwärtigen, was bis jetzt über die Zusammensetzung des Kokosfettes im allgemeinen bekannt ist, so zeigt sich, dass die Angaben hierüber sehr weit auseinander liegen. Die wesentlichsten derselben seien hier kurz angeführt.

Nach Ulzer[1]) enthielt eine Probe Kokosfett 2,32% Triglyceride leicht flüchtiger Fettsäuren und ca. 10,45% Triolein und bestand der Rest der Hauptmasse nach aus Trilaurin und Trimyristin. Auch war noch Caprinsäureglycerid vorhanden.

Auf Grund seiner Berechnungen und Versuche gibt Arnold[2]) als die wahrscheinlichste Zusammensetzung des von ihm untersuchten Kokosfettes folgende Zahlen an, in Prozenten der Gesamtfettsäuren:

flüchtige wasserlösliche Säuren	3,52
flüchtige wasserunlösliche Säuren . . .	7,90
Oelsäure	9,92
Myristinsäure	12,90
Laurinsäure	65,76

Paulmyer[3]) findet die Zusammensetzung der Säuren eines Kokosfettes wie folgt:

Capronsäure	0,25%
Caprylsäure	0,25%
Caprinsäure	19,50%
Laurinsäure	40,00%
Myristinsäure	24,00%
Palmitinsäure	10,60%
Oelsäure	5,40%

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette, 5. Aufl. S. 875.
[2]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 229.
[3]) La Savonnerie Marseillaise 1907, Nr. 78.

Von allen diesen Angaben sind die von Paulmyer die weitgehendsten. Aber schon auf den ersten Blick erscheint bei derselben der Oelsäuregehalt unwahrscheinlich. Bei einem solchen von 5,40% ist die Jodzahl 4,86, eine Zahl, wie sie so niedrig von anderen Autoren noch nie beobachtet wurde. Auch der hohe Caprinsäuregehalt und der niedere Caprylsäuregehalt weicht von allen bisherigen Erfahrungen ab. Um zu sehen, inwieweit dieses Gemisch den von uns gestellten Anforderungen entspricht, dieselben Konstanten zu liefern, wie sie bis jetzt bei natürlichen Fetten beobachtet wurden, wurde ein Gemisch nach der von Paulmyer angegebenen Zusammensetzung hergestellt und die Konstanten bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

Verseifungszahl	251,0,
Reichert-Meissl'sche Zahl .	4,29
Polenske'sche Zahl	12,3.

Es zeigt sich somit, dass mit Ausnahme der Verseifugszahl, die sich der Wirklichkeit nähert, keine der angegebenen Zahlen mit den bis jetzt beobachteten Werten übereinstimmt, und aller Wahrscheinlichkeit nach hat der Verfasser bei der Analyse Verluste gehabt, wie er selbst zugibt, so dass sein Analysenbefund kein absolut naturgetreues Bild von der Zusammensetzung des Kokosfettes ist.

Der Gang unserer Untersuchung über das Kokosfett war nun folgender:

Zunächst wurden von einer Durchschnittsprobe von ca. 1,5 kg reinsten Kokosfettes[1]) die wichtigsten Konstanten bestimmt. Mittelst des kombinierten Verfahrens von Arnold[2]) ergaben sich die 3 Werte der Verseifungszahl zu 259,3, der Reichert-Meissl'schen Zahl zu 8,5 und der Polenske'schen Zahl zu 16,5. Im Anschluss an die Bestimmung der beiden letzten Werte wurden die Molekulargewichte der flüchtigen, wasserlöslichen und der flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren bestimmt, indem die Titrationsflüssigkeiten auf dem Wasserbad eingedampft und die Rückstände 3 Stunden bei 100° getrocknet wurden. Nach Juckenack und Pasternack[3]) berechnet sich dann das Molekulargewicht M nach der Formel:

$$M = \frac{(a - k.\ b)\ 10.\ 1000}{b},\ \text{wo}$$

a die gefundenen Gramme des fettsauren Salzes, b die Zahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ Alkali, k das für je 1 ccm $\frac{n}{10}$ Alkali von dem Salz in Abzug zu bringende Gewicht bedeutet.

---

[1]) Bezogen von der Firma Schlink, Mannheim.
[2]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 205.
[3]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. VII, 202.

Es ergaben sich für die Reichert-Meissl'schen Säuren, das sind die flüchtigen, wasserlöslichen, ein Molekulargewicht von 144,3, für die flüchtigen, wasserunlöslichen Polenske'schen Säuren ein solches von 173,0. Das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren war 212,2. Es wurde aus der Verseifungszahl nach der Formel $M = \frac{56100}{\text{Verseifungszahl}}$ berechnet[1]) (es ist bekanntlich das Produkt Molekulargewicht × Verseifungszahl = 56100, dem 1000fachen Molekulargewicht von KOH). Da die Verseifungszahl zu 264,3 gefunden wurde, ergibt sich für M somit obiger Wert 212,2.

Die Bestimmung der Jodzahl erfolgte nach Hübl.[2]) Sie wurde zu 9,08 gefunden.

Die Zusammenstellung aller dieser Werte des untersuchten Kokosfettes zeigt demnach folgendes Bild:

Verseifungszahl	259,3
Reichert-Meissl'sche Zahl	8,5
Polenske'sche Zahl	16,5
Durchschnittl. Molekulargewicht der flüchtigen wasserlösl. Säuren	144,3
„ Molekulargewicht der flüchtigen wasserunlösl. Säuren	173,0
„ Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren	212,2
Jodzahl nach Hübl	9,08

Nach dieser Feststellung der Konstanten des Kokosfettes soll jetzt gezeigt werden, wie mit Hilfe der erwähnten[3]) Untersuchungen und Ueberlegungen versucht wurde, die Zusammensetzung des Kokosfettes zu ermitteln.

Zunächst wurden die Fettsäuren des nichtflüchtigen Destillationsrückstandes untersucht, der zurückbleibt, wenn die Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Säuren abdestilliert sind. Am einfachsten ist dann die Oelsäure[4]) zu bestimmen, die sich aus der Jodzahl auf die folgende Weise berechnen lässt: Die Anzahl Prozente Jod, die diese nichtflüchtigen Säuren addieren, war 10,5. Da die Jodzahl der Oelsäure 90,1 ist, so wäre bei 100% Oelsäure die Jodzahl 90,1; man kann daher den Oelsäuregehalt nach folgender Gleichung berechnen:

$$100 : 90{,}1 = x : 10{,}5.$$

Hieraus findet man den Oelsäuregehalt x der nichtflüchtigen Säuren zu 11,6%. Somit war die Zusammensetzung des nichtflüchtigen Rückstandes 11,6% Oelsäure und 88,4% sonstige nichtflüchtige Säuren. Die Zusammensetzung der 88,4% anderen nichtflüchtigen Säuren ergibt sich durch folgende Ueberlegung:

---

[1]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 206.

[2]) Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Oele. 5. Aufl., 148.

[3]) s. S. 36.

[4]) Andere ungesättigte Säuren sind im Kokosfett nicht nachgewiesen worden.

Wie schon oben[1]) erwähnt, war die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren 264,3. Die zur Verseifung von 100 g Gesamtfettsäuren erforderliche Kalimenge, welche $100 \times 264{,}3 = 26430$ ist, verteilt sich nun wie folgt auf die Oelsäure und die anderen nichtflüchtigen Säuren: Die Oelsäure beansprucht eine Kalimenge von $11{,}6 \times 199$ (Prozentgehalt × Verseifungszahl) = 2308,4; ziehen wir diese Zahl von der Gesamtkalimenge 26430 ab, so bleibt für die anderen nichtflüchtigen Säuren eine solche von 24121,6; da wir die Menge der anderen nichtflüchtigen Säuren kennen, so ist es uns möglich, die Verseifungszahl x zu berechnen aus der Gleichung $88{,}4 \times x = 24121{,}6$. Die Verseifungszahl x der nichtflüchtigen, ölsäurefreien Säuren beträgt somit $\frac{24121{,}6}{88{,}4} = 272{,}8$, das Molekulargewicht berechnet sich also hieraus, wie früher[2]) schon gezeigt, zu $\frac{56100}{272{,}8} = 206{,}2$, ein Wert, der dem Molekulargewicht der Laurinsäure (200,2) ziemlich nahe kommt.

Da in den nichtflüchtigen Säuren bisher qualitativ nur Laurinsäure und Myristinsäure nachgewiesen werden konnte,[3]) so ist also anzunehmen, dass ausser Oelsäure nur diese beiden vorhanden sind, und man kann jenes annnähernd berechnete Molekulargewicht als Folge dieser Mischung betrachten. Unter dieser Annahme würde sich der Gehalt an beiden Säuren durch die 2 Gleichungen berechnen lassen:

a) $x + y = 100$,

b) $200\,x + 228\,y = 100 \cdot 206{,}2$, wo

x der Laurinsäuregehalt, 200 deren Molekulargewicht, y der Myristinsäuregehalt, 228 deren Molekulargewicht und 206,2 das oben berechnete Molekulargewicht der nichtflüchtigen, ölsäurefreien Säuren ist. Es berechnet sich aus den zwei Gleichungen der Laurinsäuregehalt x zu 78%, der Myristinsäuregehalt y zu 22%. Es setzen sich also die 88,4% nichtflüchtigen ölsäurefreien Fettsäuren im Verhältnis 78 : 22 aus Laurinsäure und Myristinsäure zusammen, und es ist somit die wahrscheinliche Zusammensetzung der nichtflüchtigen Fettsäuren des untersuchten Kokosfettes folgende:

Oelsäure	11,6%
Laurinsäure	69,0%
Myristinsäure	19,4%

Da es nichtflüchtige Fettsäuren im strengen Sinne des Wortes nicht gibt, wie aus den Werten der Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Zahlen, die in Tabelle 1[4]) des 1. Teils angeführt sind, ersichtlich ist, und da die Zeitdauer unserer Destillation eine beschränkte

---

[1]) s. S. 38.

[2]) s. S. 38.

[3]) Arnold, Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 228.

[4]) s. S. 14 u. 15.

ist, somit stets ein Teil der flüchtigen Fettsäuren bei dem nichtflüchtigen Destillationsrückstand bleibt, so ist eine quantitative Trennung der Fettsäuren auf diesem Wege nicht möglich.

Um nun die Frage zu lösen, wieviel flüchtige Säuren beim nichtflüchtigen Rückstand geblieben waren, wurden folgende Versuche ausgeführt. 3 g des nichtflüchtigen Rückstandes, entsprechend der ungefähren Menge, die von 5 g Kokosfett bei der Destillation nach Arnold hinterbleiben, wurden der gleichen Destillation unterworfen. Die Reichert-Meissl'sche Zahl war 3,8, die Polenske'sche Zahl 9,35. Die Bestimmung der Molekulargewichte nach Juckenack und Pasternack[1]) ergab für die Reichert-Meissl'schen Säuren das Molekulargewicht 152,0, für die Polenske'schen Säuren ein solches von 190,1.

3 g eines Gemisches aus 11,6% Oelsäure, 69% Laurinsäure und 19,4% Myristinsäure, wie es für den nichtflüchtigen Rückstand sich berechnen liess, wurden der Destillation nach Arnold unterworfen. Die Reichert-Meissl'sche Zahl war 1,1, die Polenske'sche Zahl 7,0. Der besseren Uebersicht halber seien die beiden Analysenresultate hier zusammengestellt.

	Rückstand des Fettes	Künstl. Mischung
Reichert-Meissl'sche Zahl	3,8	1,1
Polenske'sche Zahl	9,35	7,0

Vergleicht man nun die Werte, wie sie sich bei der Destillation des Rückstandes vom Fett und bei der künstlichen Mischung ergeben, so fällt der niedrige Wert der Reichert-Meissl'schen Zahl der künstlichen Mischung auf. Wir sehen auch hier an dem Verhalten der nach den üblichen Methoden isolierten Fettsäuren, dass eine quantitative Trennung der flüchtigen Fettsäuren von den nichtflüchtigen nicht erreicht wird, denn wir erhalten bei dem nichtflüchtigen Rückstand immer noch eine Reichert-Meissl'sche Zahl, die, im Zusammenhang mit den Werten der Tabelle Nr. 1 und dem ermittelten Molekulargewicht auf die Gegenwart von Caprylsäure hinweist.

Der Umstand, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die nichtflüchtigen Fettsäuren noch die wasserlösliche Caprylsäure enthalten, lässt vermuten, dass sich auch noch in unserem Fettgemisch die weniger flüchtige Caprinsäure befindet.

Um nun die hier eventuell in Betracht kommenden Mengen dieser Säuren zu finden, wurden, entsprechend den aus dem 1. Teil hervorgegangenen Erfahrungen, Mischungen mit variierendem Gehalt an flüchtigen Säuren zusammengesetzt und der Destillation unterworfen. In Tabelle Nr. 12 sind die Mengenverhältnisse und Resultate zusammengestellt.

---

[1]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. VII, 202.

Tabelle Nr. 12.

	Analyse I	Analyse II	Werte des Dest. rückst. v. Fett
Oelsäure	11,6 %	11,6 %	
Laurinsäure	69,0 %	65,0 %	
Myristinsäure	15,4 %	15,4 %	
Caprinsäure	2,0 %	5,0 %	
Caprylsäure	2,0 %	3,0 %	
Reichert-Meissl'sche Zahl . .	3,0	3,4	3,8
Mol.-Gewicht dieser Säuren	—	150,3	152,0
Polenske'sche Zahl	7,7	9,15	9,35
Mol.-Gewicht dieser Säuren	—	193,7	190,1

Es zeigt sich, dass die Werte von Mischung II sich denen des Rückstandes unseres Kokosfettes am meisten nähern. Doch kann diese Zusammensetzung noch nicht als die endgültige angesehen werden, da wir hiezu noch die in folgendem angeführten Gesichtspunkte in Betracht ziehen müssen.

Aus der Verseifungszahl 259,3 berechnet sich nach der von Arnold[1]) aufgestellten Formel:

$$G = \frac{\text{Verseifungszahl des Fettes}}{1 - \text{Verseifungszahl des Fettes} \times 0{,}0002258}$$

der Fettsäuregehalt G unseres Kokosfettes zu 94,1%. Da wir bei den weiteren Untersuchungen nur die Fettsäuren in Betracht gezogen haben, so beziehen sich die folgenden Rechnungen auf eine Mischung von 100% Fettsäuren und ein solches Gemisch der Fettsäuren unseres Kokosfettes hätte somit eine Verseifungszahl von 275,6.

Die nächsten Untersuchungen beziehen sich auf die Ermittlung der bei dem Arnold'schen Verfahren überdestillierten Fettsäuremenge.[2])

Die Reichert-Meissl'sche Zahl der wasserlöslichen Säuren ist 8,5, ihr Molekulargewicht 144,3, somit ist die Menge der übergegangenen Säuren $= \frac{144.3.8,5}{10\,000}$ bei 5 g angewandtem Fett, bei 100 g somit $\frac{144.3.8.5.100}{10\,000 \cdot 5} = 2{,}6\%$ Fettsäuren. Die Menge der wasserlöslichen Fettsäuren berechnet sich also zu 2,6%.

[1]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 203.
[2]) ebenda S. 227.

Die Polenske'sche Zahl der flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren ist 16,5, ihr Molekulargewicht ist 173,0; es ist somit die Menge der übergegangenen Säuren $= \frac{173,0 \cdot 16,5}{10\,000}$ bei 5 g Fett, somit bei 100 g $\frac{173,0 \cdot 16,5 \cdot 100}{10\,000 \cdot 5} =$ 5,64% Fettsäuren. Die Menge der wasserunlöslichen, flüchtigen Fettsäuren ist also 5,64%.

Somit beträgt die bei der Arnold'schen Destillation übergehende Menge Fettsäuren 8,24%; doch muss dieser Wert für die flüchtigen Säuren noch eine Aenderung erfahren, wie sich aus dem Nachstehenden ergeben wird.

Um zu genaueren Werten zu gelangen, wurden mit Hilfe folgender Berechnungen nochmals die flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren ermittelt. Zunächst berechneten wir das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren.[1])

Es ist	2,6. 144,3 = 375,18
und	5,64. 173,0 = 975,72
Daraus folgt	8,24. x = 1350,90

hieraus berechnet sich x (= mittleres Molekulargewicht der gesamten flüchtigen Säuren) =163,9; entsprechend einer Verseifungszahl 342,6.[2])

Aus dieser Verseifungszahl und derjenigen der nichtflüchtigen Säuren, die zu 264,3 gefunden wurde,[3]) lässt sich der Gehalt an flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren mit folgenden zwei, schon von Arnold[4]) angewendeten Gleichungen berechnen:

$$x + y = 100$$

$$342{,}6\ x + 264{,}3\ y = 100 \cdot 275{,}6, \text{ wo}$$

275,6 die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren[5]), x der Prozentgehalt an flüchtigen Säuren von der Verseifungszahl 342,6 und y derjenige an nichtflüchtigen Säuren von der Verseifungszahl 264,3 ist. Es ergab sich nun für x 14,8%, für y 85,2%, das heisst, das Fettsäuregemisch besteht aus 85,2% nichtflüchtigen und 14,8% flüchtigen Säuren. Und diese 85,2% setzen sich nach der früheren[6]) Untersuchung annähernd in folgender Weise zusammen:

Oelsäure	10%
Laurinsäure	55,4%
Myristinsäure	13,1%
Caprinsäure	4,2%
Caprylsäure	2,5%

[1]) Es bedeutet: 2,6 d. Prozentgeh. an wasserlösl., 5,64 den an wasserunlösl. S.; 144,3 u. 173,0 d. Mol.-Gew. d. entsprechend. Säuren, x d. Mol.-Gew. d. flücht. Säuren.

[2]) s. S. 38.

[3]) s. S. 38.

[4]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 228.

[5]) s. S. 41.

[6]) s. S. 41.

Wie festgestellt wurde, ist das Verhältnis der bei der Arnold'schen Destillation übergehenden Säuren 2,6: 5,64. Da nun diese den grössten Teil der flüchtigen Säuren ausmachen, so dürfte durch die Annahme, dass die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren überhaupt eine Zusammensetzung in diesem Verhältnis hat, keine allzugrosse Abweichung von der Wirklichkeit stattfinden und man kann daher für die weiteren Berechnungen vorläufig für die Menge der wasserlöslichen Säuren 4,7% und für die der wasserunlöslichen 10,1% einsetzen.

Da bei einer Untersuchung von Orla Jensen[1]) festgestellt wurde, dass die in das Destillat gegangenen Mengen von Capronsäure und Caprylsäure sich wie 1: 5 verhalten, und das Molekulargewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren somit annähernd 140 beträgt,[2]) so wurde nun durch Versuche ermittelt, bei welcher Kombination der beiden Säuren dies der Fall ist. Die zwei in Frage kommenden Säuren, die Capronsäure und Caprylsäure, sind nun einander sehr nahestehend. Wie im ersten Teil dieser Arbeit[3]) erörtert wurde, zeigen die Mischungen zweier Säuren bei der Destillation um so weniger ein additives Verhalten, je näher sie sich in ihrer Zusammensetzung stehen, und Versuche ergaben, wie aus Tabelle Nr. 13 ersichtlich ist, dass ein Gemisch im Verhältnis 1: 12 ein Destillat

Tabelle Nr. 13.

Capronsäure zu Caprylsäure	1/10	1/12
Reichert-Meissl'sche Zahl	6.6	9,6
Molekulargewicht	136,2	139,5

liefert, dessen Säuren das mittlere Molekulargewicht 139,5 ergeben, und somit also die Säuren im Verhältnis 1: 5 übergegangen sind. Für die Versuche der Tabelle Nr. 13 wurden 0,34 g der Säuremischung angewandt, entsprechend einer Menge von 5 g Kokosfett.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen und Berechnungen ergab sich bis hierher eine wahrscheinliche Zusammensetzung der Fettsäuren des untersuchten Kokosfettes wie folgt:

Oelsäure	10,0%
Laurinsäure	55,4%
Myristinsäure	13,1%
Capronsäure	0,55%
Caprylsäure	6,65%
Caprinsäure	14,3%

[1]) Ztschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genussm. X, 270.
[2]) s. S. 14.
[3]) s. S. 26.

Die Konstanten eines Fettsäuregemisches dieser Zusammensetzung sind in Tabelle Nr. 14 mit denen des untersuchten Fettes zusammengestellt.

Tabelle Nr. 14.

	Gemisch	natürl. Fett
Verseifungszahl	260,4	259,3
Reichert-Meissl'sche Zahl	8,36	8,5
Polenske'sche Zahl	19,0	16,5

Es zeigt sich eine gute Uebereinstimmung der Reichert-Meissl'schen Zahlen, die Polenske'schen Zahlen dagegen weichen zu Ungunsten der künstlichen Mischung um 2,5 ab.

Wie aus den Destillationsbefunden der einzelnen Säuren, die im 1. Teil niedergelegt sind,[1]) hervorgeht, dürfte es von den für uns in Betracht kommenden Säuren hauptsächlich die Caprinsäure sein, welche die Polenske'sche Zahl erzeugt. Wir müssen infolgedessen eine Verminderung der Caprinsäure in unserem Gemisch vornehmen, und zwar dürfte, entsprechend der Höhe der Polenske'schen Zahl, eine Verminderung der Caprinsäure um ungefähr 20% erforderlich sein. Eine solche Verminderung können wir um so eher durchführen, als die Caprinsäure eine niedrige Reichert-Meissl'sche Zahl hat, also eine Beeinflussung der Reichert-Meissl'schen Zahl unseres Gemisches kaum eintreten wird. Um diese Verminderung auszugleichen, dürfte nur eine Erhöhung des Myristinsäuregehaltes in Betracht kommen, weil diese Säure, wie aus Tabelle 1[2]) ersichtlich ist, die geringsten Schwankungen in der Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Zahl durch eine Vermehrung hervorbringen wird.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde folgendes Gemisch hergestellt:

Oelsäure 10%
Laurinsäure 55,4%
Myristinsäure 16,4%
Capronsäure 0,55%
Caprylsäure 6,65%
Caprinsäure 11,0%

Von diesem Gemisch wurden die Konstanten bestimmt und in Tabelle Nr. 15 zusammengestellt, und zwar Verseifungszahl, Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl, die Molekulargewichte der

[1]) s. S. 14.
[2]) s. S. 14.

flüchtigen, wasserlöslichen, der wasserunlöslichen und der nichtflüchtigen Säuren; ausserdem wurde von dem bei der Destillation nach Arnold zurückbleibenden Rückstand Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl, sowie die Molekulargewichte der Reichert-Meissl'schen und Polenske'schen Säuren bestimmt.

Tabelle Nr. 15.

	Verseifungszahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Mol.-Gewicht der Reichert-Meissl'schen Säuren	Polenske'sche Zahl	Mol.-Gewicht d. Polenske'schen Säuren
Künstl. Misch.	260,1	8,6	145,6	16,6	176,2
Natürl. Fett	259,3	8,5	144,3	16,5	173,0

	Mol.-Gew. d. nichtflücht. Säuren		Reichert-Meissl'sche Zahl	Mol.-Gew. d. Reichert-Meissl'schen Säuren	Polenske'sche Zahl	Mol.-Gew. d. Polenske'schen Säuren
Künstl. Misch.	214,0	Werte des Rückstandes	3,8	152,0	9,35	190,0
Natürl. Fett	212,2		3,4	151,1	9,30	192,3

Beim Vergleich der erhaltenen Werte des künstlichen und des natürlichen Gemisches zeigt es sich, dass jetzt alle Werte gut übereinstimmen. Das von uns selbst hergestellte Gemisch hatte also die gleichen Konstanten, die überhaupt bei einem Fett in bezug auf die Säuren festgestellt werden, wie die Fettsäuren des untersuchten Kokosfettes.

Wir haben am Anfang unserer Ausführung des II. Teiles darauf hingewiesen,[1]) dass man bei Angaben über die Zusammensetzung eines Fettes zum mindesten fordern muss, dass ein künstliches nach den angegebenen Prozentzahlen zusammengesetztes Fettsäuregemisch alle dieselben physikalischen und chemischen Konstanten haben muss, wie das natürliche Fettsäuregemisch des in Betracht kommenden Fettes. Mit Hilfe der obigen Angaben über die Zusammensetzung des von uns untersuchten Kokosfettes ist es nun tatsächlich möglich, wie gezeigt wurde, ein solches künstliches Fettsäuregemisch herzustellen, und man darf wohl annehmen, dass das untersuchte Kokosfett eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Zusammensetzung hat, wie wir sie mit Hilfe von Berechnungen und mit Hilfe einer Reihe teils analytischer, teils rein experimenteller Versuche festgestellt haben.

[1]) s. S. 34.

Zum Schluss sei noch eine Tabelle angeführt, aus der ersichtlich ist, dass anders zusammengesetzte Fettsäuregemische speziell in Bezug auf die Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl abweichende Werte von unserer Mischung geben.

% Caprons.	% Capryls.	% Caprins.	% Laurins.	% Myristins.	% Oelsäure	Reichert-Meissl'sche Zahl	Polenske'-sche Zahl
1,5	1,5	2,5	10,5	74,0	10,0	6,0	4,5
2,0	2,0	2,0	42,0	42,0	10,0	7,0	6,5
4,2	4,2	2,0	39,8	39,8	10,0	17,3	9,54
2,0	2,0	13,0	53,0	20,0	10,0	8,0	12,7
1,5	7,0	4,5	43,0	34,0	10,0	8,9	13,1
0,55	6,0	8,0	52,0	23,45	10,0	7,5	13,7
0,55	6,5	10,0	56,0	16,95	10,0	7,5	15,0
2,0	9,0	2,0	43,0	34,0	10,0	12,2	15,1
2,0	5,5	10,0	47,0	25,5	10,0	9,3	15,23
1,5	13,3	2,2	28,0	45,0	10,0	12,2	17,9
1,5	20,5	2,0	33,0	33,0	10,0	12,9	29,9
		Ermittelte Zusammensetzung					
0,55	6,65	11,0	55,4	16,4	10,0	8,6	16,6
					Natürliches Fettsäuregemisch:	8,5	16,5

Zusammenfassung und Schluss.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

I. Die Untersuchungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren und über die darauf gegründeten analytischen Methoden führten zu den folgenden Resultaten:

1) Bei der Destillation nach dem kombinierten Bestimmungsverfahren der Reichert-Meissl'schen und der Polenske'schen Zahl nach Arnold gruppieren sich die Fettsäuren in drei Hauptklassen.

2) Zur ersten Klasse gehören die Fettsäuren mit niederem Molekulargewicht und relativ bedeutender Löslichkeit in Wasser. Bei der Destillation ihrer wässerigen Gemische ändert sich fortwährend die Zusammensetzung des Dampfes gleichzeitig mit der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Hierbei lassen sich für konzentrierte Lösungen allgemeine Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der beiden Phasen direkt nicht ableiten, wohl aber besteht bei solchen verdünnten Lösungen, wie sie bei der in Frage kommenden Destillation der Fette vorliegen, eine Proportionalität mit gewisser Annäherung. Infolgedessen verhalten sich in diesem Falle die in denselben Zeiten übergeführten Mengen wie die ursprünglichen, sodass die Prozente der übergeführten Mengen fast konstant bleiben. Die Abnahme oder die Zunahme der Konzentration in dem Gemische, welches nach der Destillation als Rückstand resultiert, lassen sich mit dem Verlauf der Dampfdruckkurve dieser wässerigen Säuregemische in Zusammenhang bringen und eine Uebereinstimmung nachweisen.

3) In die dritte Klasse gehören die Fettsäuren mit hohem Molekulargewicht und sehr kleiner Löslichkeit in Wasser. Infolgedessen verhalten sie sich bei der Destillation wie einheitliche Stoffe bei ihrer Verdampfung, d. h. bei konstanter Dampfspannung besitzt

die Dampfphase eine konstante Zusammensetzung, die unabhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase ist. Der Effekt der Destillation ist also in letzter Linie der, dass durch den Partialdruck des Wassers diesen Säuren die Möglichkeit gegeben ist, schon bei der verhältnismässig niedrigen Temperatur von ungefähr 100° ohne Zersetzung zu verdampfen.

4) Zur zweiten Klasse gehören die Fettsäuren, deren Molekulargewichte und Löslichkeit in Wasser zwischen denen der 1. und 3. Klasse eine Mittelstellung einnehmen. Ihr Verhalten bei der Destillation kann sich dadurch nach beiden oben angeführten Richtungen vollziehen; massgebend hierfür ist die Konzentration, in welcher diese Säuren vorliegen. Ist dieselbe kleiner als die Sättigungskonzentration, so destillieren sie annähernd wie die Fettsäuren der 1. Klasse. Ist diese Sättigungskonzentration aber überschritten, so verhalten sie sich wie die Säuren der 3. Klasse. Da wir nun einerseits bei der Destillation in dem vorliegenden Falle allgemein Säuremengen haben, die zur Sättigung ausreichen und andererseits im Laufe der Destillation eine fortwährende Abnahme der Säuren stattfindet, so werden wir immer bei genügend langer Zeitdauer beide Fälle während der Destillation beobachten und zwar tritt anfänglich der 3. Fall, am Schluss der Destillation der 1. Fall ein.

5) Ein direktes Uebertragen dieser Betrachtungen auf die Destillation der Fette, nach der Arnold'schen Methode, ist infolge des Umstandes, dass in den Fetten verschiedene Säuren aller drei Klassen vorhanden sind, nicht möglich. Orientierende Versuche zeigten, dass die Eigenschaften solcher Gemische keinen addidiven Charakter haben, doch lassen sich auf Grund der gemachten Ueberlegungen, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde, viele experimentelle Tatsachen, welche auf diesem Gebiete bestehen, erläutern und praktische Schlüsse analytisch-chemischer Natur ziehen.

II. Die Erfahrungen über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren im I. Teil wurden dazu verwendet, Schlüsse über die Zusammensetzung von bestimmten Fetten zu ziehen. Die Untersuchungsresultate in diesem Abschnitt sind folgende:

1) Die quantitative Analyse eines Rindsfettes ergab folgende Zusammensetzung. Es enthielt 52,4% Oelsäurerest, 26,5% Stearinsäure- und 15,75% Palmitinsäurerest, ferner 4,52% Glycerinrest ($C_3 H_5$). Als Beweis für die Richtigkeit wurde ein künstliches Gemisch hergestellt, das dieselben physikalischen und chemischen Konstanten ergab wie das natürliche Fett.

2) Mit Hilfe der von Paulmyer angegebenen Untersuchungsresultate eines Kokosfettes wurde ein künstliches Gemisch hergestellt, das in seiner Zusammensetzung den Angaben Paulmyers entspricht. Dieses Fettsäuregemisch ergab bei der Destillation Werte, (Reichert-Meissl'sche Zahl 4,29 und Polenske'sche Zahl 12,3), die bedeutend von den bis jetzt in der Literatur angegebenen Werten des Kokosfettes abweichen.
3) Nach Feststellung einer Reihe chemischer Daten und unter Zuhilfenahme der Resultate des I. Teils war es möglich, zu einem künstlichen Fettsäuregemisch zu gelangen, das dieselben chemischen und physikalischen Konstanten (Verseifungszahl, Reichert-Meissl'sche und Polenske'sche Zahl, Jodzahl, Molekulargewichte der einzelnen Fettsäuregruppen usw.) zeigte, wie das natürliche Fettsäuregemisch eines diesen Untersuchungen zu Grunde gelegten Kokosfettes. Die Zusammensetzung dieses Fettsäuregemisches war folgende:

Oelsäure	10,00%
Laurinsäure	55,40%
Myristinsäure	16,40%
Capronsäure	0,55%
Caprylsäure	6,65%
Caprinsäure	11,00%
	100,00%

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 3

I. Über die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Fettsäuren und die darauf begründeten Untersuchungsmethoden 5

Geschichtlicher Überblick 5

Das Arnold'sche kombinierte Verfahren 9

Destillationsresultate der Fettsäuren 14, 15

Einteilung der Fettsäuren in 3 Gruppen 16

1. Gruppe der Fettsäuren 19

2. Gruppe der Fettsäuren 22

3. Gruppe der Fettsäuren 21

Übertragung der Resultate auf Fette 24

Fettsäuregemische 25

Butterfett 28, 29, 31

Kokosfett 28, 29, 32

II. Über die Zusammensetzung des Kokosfettes 33

Einleitende Betrachtung 33

Methoden der Fettanalyse 33

Analyse eines Rindstalges 34

Angaben über bie Zusammensetzung des Kokosfettes 36

Fettsäuren des nichtflüchtigen Rückstands 41

Flüchtige Fettsäuren 42, 43

Verhältnis der flüchtigen zu den nichtflüchtigen Säuren 43

Zusammensetzung des Kokosfettes 44

Zusammenfassung und Schluss 47

Lebenslauf.

Ich, Karl Alexander Pfizenmaier, wurde am 28. Februar 1885 zu Untertürkheim bei Stuttgart geboren. Von meinem 7. Lebensjahre ab besuchte ich die Kgl. Wilhelms-Oberrealschule zu Stuttgart, wo ich im Juli 1904 die Reifeprüfung ablegte. Alsdann trat ich in die Kgl. Technische Hochschule dortselbst als ordentlicher Studierender der Chemie ein und bestand im Juli 1907 das Verbandsexamen für Chemiker.

Vom Wintersemester 1907/08 bis Wintersemester 1909/10 lag ich an der Kgl. Universität zu München dem Studium der Chemie weiter ob. Im April 1909 bestand ich daselbst die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker.